Ueber einfache Methoden

zur

Kohlensäurebestimmung in der Luft

mit besonderer Berücksichtigung

der Verfahren von Rosenthal und Wolpert jun.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen medicinischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hermann Schultz

approb. Arzt aus Buchholz b. Holthusen

Mecklenburg-Schwerin.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0089

Seitdem die Hygiene auf den hohen gesundheitlichen Werth guter Luft in den Binnenräumen eindringlich hingewiesen hat, wird auch von dem praktischen Arzte, besonders aber dem Medicinalbeamten ein Urtheil über die Luftbeschaffenheit in Binnenräumen nicht selten gefordert. Schulen, Kasernen, Fabrikräume, die verschiedensten öffentlichen Locale, Krankenzimmer, Wohn- und Schlafräume müssen vielfach auf Luftqualität untersucht werden. Die Ventilationstechnik ist genöthigt, Luftuntersuchungen in den Binnenräumen anzustellen, wenn die Zweckmässigkeit einer bestimmten Ventilationseinrichtung geprüft werden soll. Die Untersuchung der Luft erstreckt sich auf den Staub- und Keimgehalt, die Temperatur auf Gehalt an Wasserdampf, CO_2 und organische Materie. Als Mass für die letztere dient auch in der Gegenwart noch die Kohlensäure.

Man bezeichnet in Rücksicht auf die organische Materie eine Luft mit einem Kohlensäuregehalt von 1,0 ‰ als noch zulässig; hat die Luft einen höheren Kohlensäuregehalt, so ist sie als schlecht anzusehen. Diese Grenze ist aus folgenden Gründen gewählt worden. Man nahm an, dass die organische Materie in gleichem Verhältniss mit der Kohlensäure anwachse und bei einem Gehalte der Luft von über 1 ‰ Kohlensäure eine toxische Wirkung auf den Menschen zu entfalten beginne. Von der Kohlensäure allein ist bei höherer Concentration als 1 ‰ eine solche Wirkung nur bei dauerndem Aufenthalte in der betreffenden Luft zu erwarten, nicht bei kürzerem Verweilen, denn es sind Fälle bekannt, in denen sich

Menschen für kürzere Zeit sogar in Luft von 2 bis 4% CO_2 ohne jede Störung des Wohlbefindens aufhielten. Kinder dürften eher eine Störung im Chemismus der Athmung erleiden, da sie im Verhältniss zur Körpermasse mehr CO_2 als Erwachsene abzuscheiden haben.

Gegen die Richtigkeit der Ansicht, dass die Kohlensäuremenge ein zuverlässiges Kriterium des Gehaltes an organischer Materie sei, hat Uffelmann die Thatsache geltend gemacht, dass durchaus nicht immer eine Congruenz zwischen dem Ansteigen der Kohlensäure und demjenigen der organischen Substanz bestehe, in welcher auch er das schädlichere Agens in der Luft erblickt. Er zeigte, dass namentlich in Kellerräumen eine Incongruenz des Verhältnisses der CO_2 und der organischen Materie bestehe und wies nach, dass in oberhalb des Souterrains gelegenen Räumen nur dann, wenn der reinliche Mensch allein die Quelle der organischen Materie und der Kohlensäure sei, beide in annähernd gleichem Verhältniss steigen[1]. Offenbar wird in mit Menschen gefüllten, künstlich beleuchteten Räumen, sobald die Verbrennungsgase frei in die Luft entweichen, der Kohlensäuregehalt rascher als die organische Materie zunehmen. Einen anderen Fall der Incongruenz des Ansteigens der CO_2 und der organischen Materie führt Prof. Rietschel[2] an: „Personen, die der Reinlichkeit fernstehen, werden durch ihre Kleider u. s. w. die Luft viel mehr verunreinigen, als Personen, denen Reinlichkeit ein selbstverständliches Lebensgebot ist. In beiden Fällen wird aber die ausgeathmete CO_2 dieselbe sein können."

Die Richtigkeit dieser Angaben kann nicht bezweifelt werden; es kann in einem Binnenraume sehr wohl die Menge der organischen Materie die zulässige Grenze über-

[1] Uffelmann. Archiv für Hygiene, Bd. VIII pag. 325 und 337.

[2] Rietschel. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege, Bd. XXII. Ueber die Bestimmung und die Grenzen des Luftwechsels in geschlossenen von Menschen bewohnten Räumen.

schritten haben, die CO_2 dagegen noch nicht oder auch das Umgekehrte stattfinden. Es ist dann aber entschieden richtiger, wenn man nicht sowohl die CO_2 als auch die organische Materie quantitativ bestimmen will, ein zulässiges Maximum der organischen Substanz an Stelle des CO_2-Maximum nach dem Vorschlage Professor Uffelmann's als Luftkriterium zu verwenden. „Dies Kriterium ist deshalb richtiger, weil es sich geradezu auf die nach allem Ermessen toxisch wirkende Substanz bezieht."

Aber die Methode der Bestimmung der organischen Substanz in der Luft ist zur Zeit noch nicht sicher genug ausgebildet und ausserdem fehlt es noch zu sehr an Uebereinstimmung darüber, welche Mengen organischer Substanz als noch zulässig, welche als schädlich zu bezeichnen sind, deshalb ist für die Praxis bis jetzt noch als wichtiges Luftkriterium der CO_2-Gehalt derselben in Gebrauch geblieben.

Soll der Praktiker Untersuchungen der Luft auf Kohlensäure anstellen, so ist er berechtigt, an ein ihm empfohlenes Verfahren bestimmte Anforderungen zu stellen. Für den praktischen Gebrauch muss ein solches Verfahren nicht zu zeitraubend sein, der nothwendige Apparat muss leicht transportabel und einigermassen haltbar sein, endlich muss das Verfahren ohne besondere Uebung ein ausreichend genaues Resultat liefern. Nur ein Verfahren, welches diese Vorzüge hat, wird dem vielbeschäftigten Arzte, der in complicirten massanalytischen Arbeiten nicht geübt ist, sein Instrumentarium selbst fortzuschaffen hat, es ermöglichen, selbst an Ort und Stelle Luftuntersuchungen vorzunehmen.

Das ursprüngliche Pettenkofer'sche Verfahren zur Bestimmung des momentanen CO_2-Gehaltes einer Luft ist für den Praktiker aus mehrfachen Gründen nicht verwendbar. An den Ort der Untersuchung muss ein schlecht transportables Instrumentarium mitgenommen werden, eine grosse Flasche von 3 bis 6 Liter Inhalt zur Aufnahme der

Luft, ein Blasebalg zum Einfüllen der Luft, eine Gummikappe zum Verschluss der Flasche, Barytlösung, eine Mensur, ein Fläschchen zum Absetzenlassen der Barytlösung. Die weitere Bestimmung kann dann eventuell zu Hause geschehen. Das Verfahren ist ferner ziemlich zeitraubend, da das Barytwasser 30 Minuten in der Flasche geschüttelt werden muss. Das Titriren und alle anderen Manipulationen beanspruchen einen gewissen Zeitaufwand. Endlich verlangt die Methode eine vielfache Einübung und ein stetes in Uebung bleiben, liefert aber auch in diesem Falle nach allgemeinem Urtheile der Autoren nicht völlig fehlerfreie Resultate.

Die Uffelmann'sche Modification des Verfahrens liefert richtigere Resultate und vereinfacht auch den Apparat. Da die Flasche mit der zu untersuchenden Luft durch Ausgiessen hineingebrachten Wassers gefüllt wird, so fällt der Blasebalg fort. Durch das Tritiren der mit Phenolphtalein gefärbten Barytlösung in der Flasche selbst wird der Apparat noch mehr vereinfacht. Dafür soll aber das Titriren erst nach 24 Stunden vorgenommen werden; es ist daher ein Abschliessen der Untersuchung an Ort und Stelle nicht möglich. Da eine sorgfältige Einübung auch dies Verfahren verlangt, und das Unbequemste, die Fortschaffung der grossen Flasche, bleibt, so ist es für den Praktiker kaum verwendbar. Die Modificationen von Bitter und von Blochmann geben zwar gute Resultate, sind aber noch umständlicher.

Unter solchen Umständen war man natürlich vielfach bestrebt, für die Praxis geeignete Verfahren zu liefern, jedoch nicht immer mit Erfolg, da es in den meisten Fällen nur gelungen ist, auf Kosten der Genauigkeit der Resultate ein handliches, rasch und einfach auszuführendes Verfahren zu liefern.

Es muss aber von den für die Praxis bestimmten Verfahren eine annähernde Genauigkeit der Resultate gefordert werden, ganz besonders, so lange das gewonnene Resultat

nicht allein über den Kohlensäuregehalt, sondern auch über die Menge der organischen Materie Aufschluss geben soll, damit wenigstens nicht auf diese Weise ein Zuviel derselben Materie übersehen wird.

In den mir vorliegenden kritischen Arbeiten über die für die Praxis empfohlenen Verfahren habe ich eine genaue Bestimmung der zulässigen Resultatdifferenz gar nicht gefunden.

In einer Dissertation von Fuchs[1] über das Verfahren von Lunge und Zeckendorf heisst es nur, dass dasselbe für die meisten praktischen Zwecke der Hygiene und Technik durchaus brauchbare Resultate liefere, — „wobei man sich eines möglichen Fehlers von 10% bewusst sein mag."

Als grösste Abweichung findet man aus den Versuchsresultaten des Verfassers sogar ungefähr 16% heraus; es fand derselbe nämlich nach Pettenkofer 3,6‰, nach der Lunge'schen Methode 3,0‰.

Bitter fällt in seiner Abhandlung über den Lunge-Zeckendorf'schen Apparat ein ähnliches günstiges Urtheil; auch nach seinen Versuchen beträgt die grösste Differenz circa 16%. Bitter fand in diesem Falle nach Lunge 1,75‰ CO_2, nach seiner Controlmethode 2,1‰ CO_2. Das von Bitter selbst angegebene, vereinfachte und von ihm als ausreichend erachtete Verfahren lieferte als maximale Resultatdifferenz circa 6%. Bitter fand in diesem Falle nach seinem Verfahren 3,115‰ CO_2, nach seiner Controlmethode 2,929‰.

Es beurtheilen also sowohl Fuchs wie Bitter den Werth eines Verfahrens nach der Fehlergrösse, ausgedrückt in Procenten des mit der einwandfreien Controlmethode gefundenen Resultates.

Ich halte dies Kriterium nicht für ganz zweckmässig. Bei Kohlensäurebestimmungen kommt es meiner Meinung nach darauf an, dass in jedem Falle eine möglichst geringe Differenz zwischen dem wahren und dem gefundenen

[1] Fuchs: Beiträge zur Untersuchung der Luft auf ihren Kohlensäuregehalt. Inaugural-Dissertation. Würzburg 1889.

Kohlensäuregehalte bestehe, damit nicht eine Luft noch zulässig erachtet werde, deren CO_2-Gehalt die Zulässigkeitsgrenze längst überschritten hat, noch auch bei gefundenem zu hohem Kohlensäuregehalte die nöthige Zufuhr reiner Luft zu gering etwa ausfällt. Es wird aber bei einem Verfahren, dessen Fehlergrösse in Procenten ausgedrückt immer die gleiche ist, die Resultatdifferenz proportional dem CO_2-Gehalte der untersuchten Luft grösser. Es würde z. B. bei einem Kohlensäuregehalte von:

1. 1,0‰ ein Verfahren bei einem Fehler von 10% nur 0,9‰ ergeben,
2. bei einem Gehalte von 2,0‰ nur 1,8‰.
3. bei 3‰ nur 2,7‰,

also im ersten Falle 0,1 ccm CO_2, im zweiten 0,2 ccm, im dritten 0,3 ccm in 1000 ccm Luft zu wenig anzeigen.

Hesse[1] und ebenso Wolpert junior[2] bemessen denn auch in ihren Arbeiten den Werth der von ihnen angegebenen Verfahren nach der geringen Differenz, welche zwischen den nach ihrer und nach Pettenkofer'scher Methode gefundenen Resultaten besteht, geben aber nicht bestimmt an, wie weit etwa diese Differenz gehen dürfe. Da ein Gehalt von 1‰ CO_2 das zulässige Maximum in Rücksicht auf die organische Substanz darstellt, so dürfen meiner Meinung nach auch für die Praxis bestimmte Verfahren der Kohlensäurebestimmung in ihren Resultaten nicht vom wahren CO_2-Gehalt abweichen, damit nicht etwa durch zu niedrige Resultate eine unzulässige Anhäufung organischer Materie stattfindet. Da jedoch, wenn man unter Benutzung richtiger Resultate liefernder Verfahren die Luft eines Binnenraumes doppelt untersucht, Differenzen der Resultate gefunden werden, so ist die obige Forderung wohl so zu modificiren: Ein für die

[1] Hesse: Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft. Zeitschrift für Biologie, Bd. XIII, pag. 403.

[2] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, pag. 75.

ärztliche Praxis bestimmtes Verfahren zur Kohlensäurebestimmung ist ausreichend genau, wenn die Abweichungen seiner Resultate von den mit Hülfe einer anerkannten Methode gefundenen nicht grösser sind, als sie auch zwischen den Resultaten mit dieser Methode angestellter Doppelversuche vorkommen können. Bitter giebt in seiner Arbeit solche Doppelversuche mit seiner Modification des Pettenkofer'schen Verfahrens — die einzigen, welche ich auffinden konnte —. Er fand:

1. 0,898 ‰ CO_2 u. 0,901 ‰ CO_2: Differenz 0,003‰,
2. 1,437 ‰ CO_2 u. 1,483 ‰ CO_2: „ 0,046‰,
3. 1,228 ‰ CO_2 u. 1,211 ‰ CO_2: „ 0,017‰,
4. 0,609 ‰ CO_2 u. 0,600 ‰ CO_2: „ 0,009‰,
5. 1,550 ‰ CO_2 u. 1,527 ‰ CO_2: „ 0,023‰.

Die grösste Abweichung betrug also 0,046‰, die kleinste 0,003‰.

Man würde demnach ein Verfahren für die Praxis als ausreichend erklären dürfen, bei welchem die Resultatdifferenz 0,046, abgerundet 0,05‰ nicht überschreitet, wird es aber für wünschenswerth halten, dass das Verfahren noch geringere Differenzen liefere. Sollen aber die gefundenen CO_2-Werthe ein Urtheil über die Menge der organischen Materie nicht begründen, indem diese entweder nicht interessirt oder für sich bestimmt wird, so darf man, glaube ich, entsprechend der geringeren Offensivität der CO_2 etwas weiter gehen und Resultatdifferenzen bis 0,1‰ noch zulassen.

Das älteste für die Praxis angegebene Verfahren der CO_2-Bestimmung stammt von A. Smith. Dasselbe soll nur dazu dienen, zu bestimmen, ob eine Luft noch hygienisch zulässig sei. Es wird eine mit Wasser gefüllte Flasche von 750 ccm durch Auslaufenlassen mit atmosphärischer Luft gefüllt; in dieselbe werden darauf 15 ccm Kalkwasser gegossen und kräftig geschüttelt. Es entsteht eine geringe Trübung. Dasselbe Verfahren wird dann in der zu untersuchenden Luft mit einer halb so grossen Flasche aus-

geführt; entsteht eine der ersten gleiche Trübung, so enthält die untersuchte Luft doppelt so viel CO_2 als die Aussenluft, ist die Trübung geringer, so enthält sie weniger und ist in beiden Fällen hygienisch zulässig, da ihr Gehalt nicht über 0,8‰ — höchster Gehalt der Aussenluft 0,4‰ — betragen würde. Ist die Trübung grösser, so würde man etwa eine Flasche zu 250 ccm benutzen und nun bei z. B. gleicher Trübung einen dreifachen CO_2-Gehalt haben, jetzt aber bereits nicht mehr wissen, ob die Luft noch zulässig ist. Da nämlich die Aussenluft Schwankungen des CO_2-Gehaltes von 0,26 bis 0,4‰ zeigt, so würde der Gehalt 0,78 bis 1,2‰ betragen können. Das Verfahren ist also für seinen Zweck nicht ganz ausreichend, weil wir in jedem Falle den CO_2-Gehalt der Aussenluft nicht kennen.

Eine Anzahl anderer Mängel deute ich nur noch kurz an, z. B. die individuell verschiedene Beurtheilung der Trübung des Kalkwassers, die Schwierigkeit, ohne genauere Angabe über Dauer und Intensität des Schüttelns aus zwei verschiedenen Luftvolumina von verschiedenem CO_2-Gehalte den gleichen Procentsatz CO_2 zur Absorption zu bringen, endlich den Einfluss ungleicher Wanddicke der benutzten Flaschen.

Dieses Verfahren ist von Lunge modificirt und verbessert worden. Es wird die zu untersuchende Luft mittelst Kautschukballons von bekanntem Inhalt durch eine bestimmte Menge von Kalk- oder Barytwasser hindurchgedrückt und zwar wird dies so lange fortgesetzt, bis das Kalkwasser eine eben merkliche Trübung zeigt oder auch bis ein auf einem an der Aussenwand des Fläschchens angeklebten Stück Papier angebrachtes Bleistiftkreuz durch die Trübung im Kalkwasser verdeckt wird. Aus einer beigegebenen Tabelle ist dann zu entnehmen, welcher CO_2-Gehalt der bis zum Eintritt der Endreaction verbrauchten Anzahl von Ballonfüllungen entspricht.

Dieses Verfahren liefert nach allgemeinem Urtheil keine ausreichenden Resultate. Ueber den Eintritt der Endreaction ist das Urtheil individuell verschieden; das Urtheil des Einzelnen wird beeinflusst durch die Beleuchtung, durch eine verschiedene Wanddicke des Gläschens.

Eine andere Fehlerquelle liegt in dem Apparate selbst. Es gelingt nicht nur nicht, einen Gummiballon manuell vollständig auszudrücken, sondern es wechselt auch die zurückbleibende Menge Luft in wechselnder, ganz uncontrolirbarer Weise. Weiter ist zu bedenken, dass das Barytwasser aus der Luft, welche durch das erste Ausdrücken des Ballons aus der Flasche entweicht, beim Eingiessen und weiter eine nicht näher bekannte Menge CO_2, aber jedenfalls mit der Concentration der CO_2 wechselnde Mengen, absorbiren wird. Ueber dem Barytwasser befindet sich während der Dauer eines Versuches stets noch kohlensäurehaltige Luft, da nicht anzunehmen ist, dass dieselbe beim Durchtritt durch das Barytwasser alle CO_2 abgeben wird. Aus dieser Luft absorbirt das Barytwasser wiederum natürlich in wechselnden Mengen CO_2, da der Gehalt dieser Luft entsprechend dem ursprünglichen CO_2-Gehalte wechseln wird; ja die auf diese Weise absorbirte CO_2 wird noch wieder mit der Dauer des ganzen Versuches wechseln können. Es tritt weiter die Endreaction früher oder später ein, je nach dem die Luft langsam oder rasch durchgepresst wird. Endlich können z. B. in einem Falle bis zum Eintritt der Endreaction nur noch 10 ccm Luft fehlen, in einem anderen noch eine ganze Ballonfüllung = 70 ccm; führt man nun in ersterem Falle noch eine ganze Ballonfüllung zu, so wird eine zu starke Trübung eintreten und der entsprechende CO_2-Werth der Tabelle ist zu niedrig; etwa im Moment des Eintritts der Endreaction die Luftzufuhr zu unterbrechen, geht zwar vielleicht an, kann aber zu keinem besseren Resultate führen. Das durch eine theilweise Entleerung des Ballons dem Kalkwasser zugeführte Luftquantum ist nicht messbar, man

kann also nicht etwa aus der zugeführten Luftmenge = V und der als zum Eintritt der Endreaction nothwendig bestimmten CO_2-Menge = A den CO_2-Gehalt berechnen. V ist nur bekannt, wenn ganze Ballonfüllungen zugeführt werden. Ein genauer CO_2-Werth wird also nur erhalten, wenn gerade der Eintritt der Endreaction mit einer vollständigen Ballonentleerung zusammenfällt.

Diese Mängel veranlassten Hesse[1], eine Modification des Pettenkofer'schen Verfahrens für die Praxis zu empfehlen. Es wurden erstens kleinere Luftvolumina untersucht und zweitens direct in die trübe Barytlösung titrirt.

Hesse benutzt Kolben von 500 bis 100 ccm Inhalt herunter, welche er in der Weise mit der zu untersuchenden Luft füllt, dass an einem bis auf den Boden des Kolbens geführten Glasrohr gesogen wird. Offenbar muss eine Inspiration zur Füllung ausreichen, um ein Exspirium in der Nähe des Kolbens zu vermeiden, ehe derselbe gefüllt ist. Der gefüllte Kolben wird durch eine mit einem kleinen Schlitz versehene Gummikappe geschlossen und über diese eine zweite unversehrte gelegt. Jetzt wird die Flasche in eine CO_2arme Luft gebracht, damit von den einzugebenden 10 ccm Barytwasser möglichst wenig CO_2 aufgenommen werde. Das Eingeben geschieht unter Benutzung einer Pipette in der Weise, dass dieselbe durch den Schlitz der Gummikappe hindurch gesteckt wird. Es soll nämlich die durch das Barytwasser zu verdrängende Luft durch die Pipette entweichen, damit sie hierbei ihre Kohlensäure abgiebt und so ein Abzug vom Luftvolumen des Kolbens unterbleiben kann.

„Es wird nun das Barytwasser einige Minuten am Bauche des Kolbens herumgespült, dann die Kappen abgenommen, ein Tropfen Rosolsäure zugesetzt, ein auf den Kolben passender doppelt durchbohrter Gummipfropf, durch

[1] Hesse. Zeitschrift für Biologie, Bd. XIII, pag. 395: zur Bestimmung der CO_2 in der Luft, und Bd. XIV, pag. 29: Nachtrag zur Bestimmung der CO_2 in der Luft.

dessen eines Loch die mit der Oxalsäure gefüllte Bürette, deren Spitze zu diesem Zwecke ganz lang ausgezogen wurde, gesteckt ist, fest aufgesetzt und die ganze trübe Flüssigkeit titrirt: der Moment der zuerst auftretenden vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zeigt den Eintritt der Neutralisation, das Ende der Reaction an!"

Hesse verwendet zum Titriren eine zehnfach verdünnte Oxalsäurelösung, um etwaige Fehler beim Titriren möglichst unwirksam zu machen und dementsprechend ein dünneres Barytwasser, nämlich 1,0 ccm = 3,0 ccm. $^1/_{10}$ Pettenkofer'scher Oxalsäurelösung = 0,3 mgr oder 0,1524 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Hg-Druck. Solche verdünnte Lösung ist aber statthaft, weil nur kleine Luftvolumina untersucht werden. Es würde z. B. die zur völligen Neutralisation von 10 ccm Barytwasser nöthige Menge CO_2 in 300 ccm Luft erst bei einem CO_2-Gehalt von 5,08‰ enthalten sein.

Für Fälle höheren CO_2-Gehaltes empfiehlt es sich daher, kleinere Luftvolumina zu prüfen oder 20 bis 30 ccm Barytwasser zu nehmen.

Dass auch bei diesem Verfahren Fehler vorkommen können, ist klar, so etwa beim Stellen des Titers des Barytwassers, beim Einbringen desselben in den Kolben, beim Titriren. Die entscheidende Fehlerquelle liegt aber in der Benutzung kleiner Luftvolumina. Bei der Berechnung des CO_2-Gehaltes in 1000 werden alle zufälligen oder unvermeidbaren Fehler eine Multiplication erfahren, so werden sie bei der Untersuchung von 500 ccm Luft verdoppelt, bei der Untersuchung von 100 ccm verzehnfacht. Bei der Benutzung grosser Flaschen dagegen von 3 bis 6 Liter Inhalt werden alle Fehler durch Division verringert.

Hesse's Vergleichsversuche, bei welchen freilich die ursprüngliche, nicht einwandfreie Pettenkofer'sche Methode als Controlverfahren verwendet ist, zeigen daher neben einzelnen übereinstimmenden Resultaten bis 0,2 ‰ Ab-

weichung. Bitter[1] fand bei der Prüfung dieses Verfahrens mit seiner Controlmethode, als er einen Kolben von 600 ccm Inhalt benutzte, Differenzen von 0,14‰, 0,061‰, 0,073‰, 0,055‰, 0,045‰, 0,01‰, 0,11‰; als er einen Kolben von 245 ccm benutzte, Differenzen von 0,290‰, 0,053‰, 0,011‰, 0,007‰, 0,106‰, 0,124‰, 0,189‰, 0,159‰. Einen Kolben von 100 ccm benutzte er nur wenige Male und fand Differenzen von 0,385‰, 0,221‰, 0,203‰, 0,005‰, 0,066‰.

Diese Zahlen zeigen, dass das Verfahren zwar in einzelnen Fällen gute Resultate giebt, während andere um mehr als 0,1‰ abweichen. Es ist daher selbst dann wohl kaum zureichend, wenn es ohne Rücksicht auf die organische Materie nur darauf ankommt, für die Praxis ausreichende CO_2-Werthe zu finden. Allerdings ist das Instrumentarium compendiöser geworden, aber doch immer noch zahlreich, auch bedarf man natürlich genau der gleichen Einübung, welche für das Pettenkofer'sche Verfahren nöthig ist.

Das ursprüngliche Lunge'sche Verfahren ist von seinem Erfinder gemeinsam mit Zeckendorf vor wenigen Jahren in verbesserter Form wieder für die Praxis empfohlen worden. Der zur Verwendung kommende Apparat ist dem ursprünglichen durchaus ähnlich[2]. „Der Apparat besteht aus einer 110 ccm fassenden Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist. Durch letzteren gehen 2 Glasröhren, von denen die eine rechtwinklig gebogen nur wenig über den Propfen, die andere fast bis auf den Boden der Flasche hinabreicht. An dem äusseren Ende der letzteren ist ein Gummischlauch befestigt, der in einen mit Ventilen versehenen, ungefähr 70 ccm fassenden Kautschukballon endigt." Die Ventile

[1] Bitter: Zeitschrift für Hygiene, herausgegeben von Prof. Rob. Koch und C. Flügge, Band IX, Heft I.

[2] Fuchs. Beiträge zur Untersuchung der Luft auf ihren Kohlensäure-Gehalt. Inaugural-Dissertation Würzburg 1889.

desselben sind so eingerichtet, dass die Luft nur in der Richtung zur Flasche aus- und eintreten kann. „Als Reagens wurde eine $^1/_{500}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum verwendet, in welcher im Liter 0,02 gr Phenolphtalein aufgelöst sind.“ Eine CO_2-Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: „Vor dem Gebrauch presst man zunächst bei leerer Flasche den Ballon fest zusammen und lässt denselben sich wieder ausdehnen, damit er sich mit der Luft des zu untersuchenden Raumes füllt, darauf öffnet man die Flasche, lässt schnell 10 ccm des Reagens mittelst einer Pipette einfliessen, verschliesst sofort und presst nun langsam den Inhalt des Kautschukballons hinein, worauf man mit der anderen Hand die Flasche mindestens eine Minute lang kräftig schüttelt und zwar so, dass möglichst der ganze Luftraum der Flasche mit der Flüssigkeit in Berührung kommt.“ Der Versuch ist beendet, sobald die Reagenslösung vollständig farblos geworden. Auch diesem neuen Apparat ist eine Tabelle beigegeben, aus welcher entnommen werden kann, welcher CO_2-Gehalt der bis zur Entfärbung verbrauchten Anzahl von Ballonfüllungen entspricht.

Unfraglich vermeidet dieses verbesserte Verfahren mehrere Uebelstände des ursprünglichen. Zunächst ist der Eintritt der Endreaction sicherer zu bestimmen, da es sich um die Unterscheidung von roth und farblos handelt, weiter erstrebt das Schütteln nach jeder Ballonfüllung eine gleichmässige CO_2-Absorption aus der jedes Mal durchgepressten und nun über der Reagenslösung in der Flasche befindlichen Luft. Aber die Entleerung des Ballons wird auch hier mehr oder weniger unvollständig bleiben; auch hier besteht der Uebelstand, dass nur ganze Ballonfüllungen zugeführt werden, während vielleicht nur die Zufuhr noch weniger ccm mit nachfolgendem Schütteln bis zum Eintritt der Endreaction nöthig war. In jedem solchen Falle muss der CO_2-Gehalt zu niedrig gefunden werden.

Dieser Fehler steigt mit der Grösse des Kohlensäuregehaltes in der zu untersuchenden Luft. In der Tabelle wird die Differenz der Werthe, welche zwei auf einander folgenden Ballonfüllungen entsprechen, um so grösser werden, je grösser diese Werthe selbst sind, weil je höher der CO_2-Gehalt, desto mehr CO_2 in einer Ballonfüllung enthalten ist. Wird z. B. der Einfachheit wegen die Reagenslösung durch 1 ccm CO_2 entfärbt und der Ballon fasst 100 ccm, so ergiebt sich folgende Tabelle:

1 Ballonentleerung = 10 ‰ CO_2,
2 „ = 5 ‰ „
3 „ = 3,3 ‰ CO_2.
4 „ = 2,5 ‰ „
5 „ = 2,0 ‰ „

Die Differenz zwischen den Werthen für eine und für zwei Ballonentleerungen ist gleich 5 ‰ CO_2. Würde also nach einmaliger Entleerung des Ballons die Endreaction noch nicht eintreten, nach zweimaliger aber eingetreten sein, so ergiebt die Tabelle 5 ‰ CO_2, während vielleicht der CO_2-Gehalt nur etwas weniger als 10 ‰ betrug, etwa 9,999 ‰, der mögliche Fehler beträgt dann 4,999 % CO_2.

Würde die Endreaction nach fünfmaligem Entleeren des Ballons eingetreten sein, so berechnet sich der mögliche Fehler in derselben Weise nur noch = 0,499 ‰.

Auch hat Fuchs gezeigt, dass für einen CO_2-Gehalt über 4,5 ‰ die $^1/_{500}$ Normallösung zu schwach ist, da schon durch eine Ballonentleerung die Endreaction eintrat. Er hat daher vorgeschlagen, in solchen Fällen eine $^1/_{250}$ oder $^1/_{125}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum zu benutzen und eine neue Tabelle aufgestellt. Dieselbe liefert zugleich genauere CO_2-Werthe, da sie zwischen zwei Werthen der ursprünglich Lunge'schen Tabelle noch einen dritten liefert. Bei Benutzung von $^1/_{250}$ Normallösung ist immer eine doppelt so grosse Menge Luft zur Entfärbung nöthig

als bei Benutzung einer $^1/_{500}$ Normalsodalösung. Es entspricht also:

1 Ballonentleerung in dieser Tabelle = $^1/_2$ der Lunge'schen
2 „ „ „ „ = 1 „ „
3 „ „ „ „ = $1^1/_2$ „ „
4 „ „ „ „ = 2 „ „
u. s. w.

Hat man die Reagenslösung in die Flasche hineingebracht, so absorbirt dieselbe hierbei und weiter aus der über ihr befindlichen Luft bis zur ersten Ballonentleerung, je nach dem CO_2-Gehalte derselben, wechselnde Mengen CO_2.

Auf die Grösse der Resultatdifferenz hat Bitter das Verfahren geprüft; es betrug die Resultatdifferenz in drei Fällen unter 0,05, in weiteren 3 Fällen erreichte sie 0,1‰ nicht, in einem Falle betrug sie 0,35‰ (1,75 und 2,10) und 0,205 ‰ (0,365 und 0,570). Also neben einer grösseren Anzahl von gut übereinstimmenden Resultaten zwei stärker differirende. Für höheren CO_2-Gehalt als 2,10 ‰ fehlen Vergleichsuntersuchungen, welche besonders nöthig waren, weil die eine oben gezeigte Fehlerquelle hier so besonders wirksam wird. Die Tabelle von Fuchs bezieht sich auf noch höheren CO_2-Gehalt:

CO_2 ‰ nach Lunge	CO_2 ‰ nach Pettenkofer	Differenz
3,0 ‰	3,6 ‰	0,6 ‰,
2,8 ‰	3,0 ‰	0,2 ‰,
2,5 ‰	2,5 ‰	0,00 ‰,
2,3 ‰	2,1 ‰	0,2 ‰.

Diese Resultate haben aber aus zwei Gründen für die Beurtheilung des Verfahrens keine rechte Bedeutung. Es ist das ursprüngliche, nicht einwandfreie Pettenkofer'sche Verfahren als Controlmethode verwendet, weiter sind die Resultate auf eine Decimalstelle abgerundet, wodurch eine Veränderung der Resultatdifferenz veranlasst werden kann. Noch ist zu bemerken, wie schon Lunge angegeben und Bitter bestätigt hat, dass bei einem CO_2-Gehalte von unter

1 ‰ die Entfärbung nicht vollständig wird, vielmehr ein schwacher Rosaschimmer bestehen bleibt; „man soll nun den Versuch als beendet ansehen, wenn diese schwache Rothfärbung nicht mehr weiter abnimmt, hierbei kann man sich leicht um einige Ballonfüllungen irren.“

In Rücksicht auf die Fehlerquellen, deren wesentlichste die ist, dass der Reagenslösung nicht Luftmengen in beliebiger Grösse zugeführt werden können, und die mitgetheilten Vergleichstabellen kann ich den Apparat nicht so günstig beurtheilen, wie Fuchs und Bitter, die ihn für praktische Zwecke ausreichend erachten.

Ich habe die Verfahren von Hesse und das Lunge'sche genauer besprochen, da sie gewissermassen zwei Richtungen in der Lösung der Frage, ein einfaches Verfahren der CO_2-Bestimmung zu finden, darstellen. Hesse wollte dem Pettenkofer'schen Verfahren treu bleiben und nur den Apparat vereinfachen, wie wir sahen, ohne ausreichenden Erfolg. Lunge führte die sogenannte minimetrische Methode ein und erzielte damit einen besseren Erfolg namentlich hinsichtlich der Einfachheit der Handhabung. Zugleich liegt das Princip seines Verfahrens allen neueren für die Praxis empfohlenen, auch den beiden neuesten von mir geprüften zu Grunde; man titrirt entweder Luft mit Reagenslösung oder, wie Lunge, Reagens mit Luft.

Ausser den besprochenen, sind noch eine ganze Anzahl von Verfahren zur Bestimmung der CO_2 als für practische Zwecke ausreichend bekannt gemacht und empfohlen worden. Ich erwähne das Verfahren von Wolpert sen., von Blochmann, von Nienstädt Ballo, Wolpert's sen. continuirlichen Apparat, die Methoden von Schaffer, von Petterson und Schydlowski. Alle diese Verfahren, soweit sie nicht in der Ausführung überhaupt zu complicirt sind, leiden an mannigfachen Fehlerquellen und ergeben denn auch nach Bitter's Untersuchungen Resultate, welche von der früher als nothwendig bezeichneten Ge-

nauigkeit zu sehr abweichen, als dass die Methoden zur praktischen Verwendung geeignet erscheinen möchten. In der Bitter'schen Arbeit sind diese Verfahren genau beschrieben und zugleich die Originalarbeiten über dieselben nachgewiesen.

Nebenbei will ich noch bemerken, dass in jüngster Zeit Wolpert senior[1] die Genauigkeit der von Bitter mit seiner Controlmethode gewonnenen Resultate und somit überhaupt den Werth der Arbeit desselben angefochten hat, ebenso Wolpert junior[2]. Diese Einwände beeinflussen aber, soweit ich aus der Bitter'schen[3] Erwiderung ersehe, den Werth der Arbeit desselben nicht.

Endlich hat Bitter selbst noch ein Verfahren für die Praxis empfohlen und am Schlusse seiner Arbeit beschrieben. Bei demselben wird in einer Flasche von 500 ccm Inhalt die zu untersuchende Luft durch Schütteln mit successive eingebrachter Sodalösung titrirt. Die Endreaction ist eingetreten, wenn eine in die Flasche gebrachte Lösung von Phenolphtalein auch nach 3 Minuten lang dauerndem Schütteln durch die zugefügte Sodalösung roth gefärbt bleibt. Bitter hat mit diesem Verfahren, auf dessen genauere Ausführung und Fehlerquellen ich nicht weiter eingehe, im Ganzen gute Resultate gehabt; jedoch finden sich unter 18 Versuchen auch Resultatdifferenzen von über 0,1 ‰, nämlich 0,114 und 0,186, ebenso zweimal Differenzen von über 0,05 ‰, nämlich 0,07 und 0,054. Das Verfahren fordert vielerlei und etwas umständliche Manipulationen, ich

[1] Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten, Bd. XI, pag. 413. Herausgegeben von Koch und Flügge. Zu Dr. Hermann Bitter: Ueber Methoden zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

[2] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, pag. 17.

[3] Bitter: Entgegnungen auf Bemerkungen des Herrn Prof. Wolpert. Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten. Herausgegeben von Koch und Flügge, Bd. XI, pag. 419.

erwähne nur das immer sich wiederholende Zusetzen von Sodalösung mit der Pipette. Immerhin dürfte es sich noch am meisten unter allen erwähnten Verfahren eignen, wenn sich bei weiteren Prüfungen gleich günstige Resultate ergeben sollten.

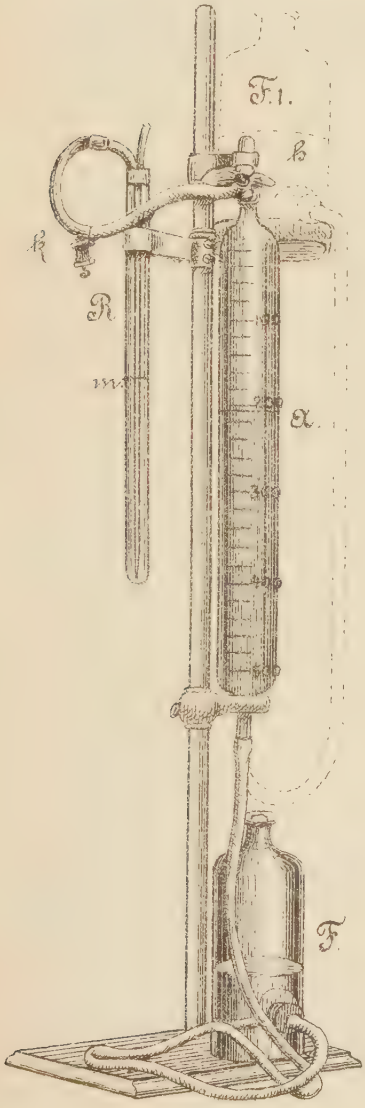
Nach Allem lässt sich wohl sagen, dass unter den besprochenen Methoden keine einzige ist, welche alle im Anfang zusammengestellten Forderungen des Praktikers erfüllt. Es giebt wohl Apparate, die an Compendiosität nichts zu wünschen übrig lassen, deren Handhabung auch einfach genug ist, aber kein einziger liefert Resultate, welche alle der aufgestellten Forderung entsprechen: „Es differire das Resultat von dem mit einer einwandfreien Methode gefundenen höchstens um 0.1 ‰, wenn dasselbe ein Urtheil über die Menge der organischen Materie nicht begründen soll; soll aus dem CO_2-Gehalte der Luft zugleich auf diese geschlossen werden, so darf die Resultatdifferenz 0,05 ‰ nicht übersteigen."

In jüngster Zeit sind zwei neue Verfahren zur Kohlensäurebestimmung in der Luft angegeben worden, das eine von Prof. Rosenthal in Erlangen, das andere von Wolpert jun., Dr. med. zu Nürnberg. Diese Verfahren sollen den Bedürfnissen des Praktikers genügen und so einem vielseitig empfundenen Mangel abhelfen. Beide Verfahren sind unter freundlichster Beihülfe des Herrn Professor Uffelmann im hiesigen hygienischen Institut von mir geprüft worden.

Ich begann mit dem von Professor Rosenthal angegebenen und in der Dissertation von Marquardsen genau besprochenen Verfahren[1]. Der nothwendige Apparat wird dem Praktiker von dem Mechaniker des physiologischen Instituts zu Erlangen, Hennig, unter Beigabe einer Erklärung und Gebrauchsanweisung geliefert. Der Apparat besteht aus einem eisernen Stativ, an welchem mittelst geeigneter Halter

[1] Marquardsen: Ueber einen neuen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Zimmerluft. Inaugural-Dissertation, Erlangen 1890.

ein Glascylinder von 500 ccm Inhalt A befestigt ist. Derselbe ist von 20 zu 20 ccm getheilt und geht oben und unten in zwei kurze Rohransätze aus. Ueber den unteren Rohransatz ist ein Gummischlauch gezogen, welcher den Cylinder mit einer auf der Fussplatte des Stativs stehenden, seitlich tubulirten Flasche F von etwa 600 ccm Inhalt verbindet. Der obere Rohransatz theilt sich in einen horizontalen und einen vertikalen Schenkel; an der Theilungsstelle ist ein Dreiweghahn h angebracht, welcher je nach seiner Stellung den Ausflusscylinder mit dem horizontalen oder senkrechten Schenkel des oberen Rohransatzes in Verbindung bringt. An demselben Stativ ist in einer Federklemme ein etwa 30 cm langes Reagensglas R angebracht. Dasselbe trägt eine Marke m, bis zu welcher es 20 ccm fasst. Oben erweitert sich das Lumen des Reagensglases, um einen dicken, doppelt durchbohrten Gummistopfen aufnehmen zu können. Durch den Stopfen gehen 2 Glasröhren, die eine mit engem Canale reicht bis dicht auf den Boden des Reagensglases und ist hier in eine feine capillare Spitze aus-



gezogen. Das andere Röhrchen von weiterem Lumen endet dicht unterhalb des Stopfens, ist aussen rechtwinklig abgebogen und durch einen Gummischlauch mit dem horizontalen Schenkel des oberen Rohransatzes des Ausflusscylinders verbunden. Ueber diesen Gummischlauch ist ein Schraubenquetschhahn k mit engem Gewinde gelegt.

Endlich trägt gegenüber der Federklemme das Stativ noch einen Holzteller.

Als Reagens werden 20 ccm einer mit Phenolphtalein roth gefärbten $^1/_{1000}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum verwendet. Zur Herstellung desselben giebt die Gebrauchsanweisung folgende Vorschrift: „5,3 gr trocknes krystallwasserfreies Natriumcarbonat wird mit ausgekochtem destillirten Wasser zum Liter aufgelöst und 1 gr Phenolphtalein zugegeben. Aus dieser in gut verschlossener Flasche aufzubewahrenden $^1/_{10}$ Normal-Natriumcarbonatlösung wird die zur Beschickung des Luftprüfungsapparates erforderliche $^1/_{1000}$ Normallösung jedesmal frisch bereitet. Man entnimmt mit einer Pipette 10 ccm und verdünnt diese mit ausgekochtem destillirten Wasser zu 1000 ccm, welche zu 50 aufeinander folgenden Luftanalysen genügen."

Diese Vorschrift ist nicht genau genug. Das Auskochen des destillirten Wassers darf nicht in einem beliebigen Gefäss geschehen, da z. B. Glasgefässe, aber auch andere, nach Untersuchungen Wolperts, die ich bestätigen kann, an das kochende Wasser Alkali abgeben: zweckmässig sind Gefässe von Weissblech.[1] Weiter darf das Kochen nicht lange fortgesetzt werden, da nach Untersuchungen Wolpert's es destillirtes Wasser giebt, welches nach längerem Kochen auch in Weissblech-

[1] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, pag. 40, 41 und 43.

[2] ibid. pag. 40 und 41.

gefässen alkalisch wird.[2] Auch darf das zur Herstellung der Reagenslösung bestimmte abgekochte Wasser nicht heiss in die zur Aufnahme bestimmte Flasche gebracht werden, denn auch an heisses Wasser können Glasflaschen noch Alkali abgeben. Es muss vielmehr das Wasser vorher abkühlen, am besten natürlich unter Luftabschluss oder doch in möglichst CO_2armer Luft, damit es während des Abkühlens möglichst wenig CO_2 wieder absorbirt. Die Aufbewahrung der Reagenslösung muss nicht allein in gut verschlossener, sondern in luftdicht verschlossener Flasche geschehen, da sonst successive CO_2 in die Flasche eindringt und absorbirt wird. Endlich muss, wovon nichts gesagt ist, die Reagenslösung im Dunkeln aufbewahrt werden, da sie sich auch in luftdicht verschlossener Flasche am Lichte nach und nach entfärbt. Trotz aller Vorsicht wird bei jedem Oeffnen der Flasche CO_2 in sie eindringen und so die Reagenslösung allmählich schwächer werden. Auch dieser Umstand ist nicht berücksichtigt.

Marquardsen giebt in seiner Arbeit die Herstellung der Reagenslösung etwas anders an. Er verwendet zu jedem Versuche 5 ccm einer $^1/_{250}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum, verdünnt dieselben mit 15 ccm CO_2freien Wassers zu einer $^1/_{1000}$ Normallösung im Reagensglase des Apparates und setzt 16 Tropfen einer Phenolphtaleinlösung von 0,5 gr Phenolphtalein auf 1000 70 % Alkohols zu.

Das zur Verdünnung verwendete destillirte Wasser befreite er chemisch von absorbirter CO_2. Er setzte nämlich solange dem Wasser von der $^1/_{250}$ Normalsodalösung zu „bis eine mit Phenolphtalein versetzte Probe desselben mit 1 bis 2 Tropfen Normallösung sich sofort röthete."

Ebenso behandelt Marquardsen das zur Herstellung der Sodalösung benutzte Wasser und den zur Lösung des Phenolphtalein verwendeten Alkohol.

Es dürfte wohl nicht möglich sein, alle in destillirtem

Wasser absorbirte CO_2 als Bicarbonat durch Zusatz von Sodalösung zu binden. Da Bicarbonat in Lösung nur bei Gegenwart einer gewissen Menge freier CO_2 nicht in Carbonat und CO_2 theilweise zerfällt, so wird zugesetzte Sodalösung nur solange CO_2 binden können, als noch mehr CO_2 restirt, wie nöthig ist, das entstandene Bicarbonat an der Dissociation zu hindern. — Enthält somit das chemisch neutralisirte Lösungsmittel freie CO_2, so kann dieselbe doch nicht auf das Reagens = Natriumphenolphtaleinat entfärbend wirken unter Bildung von Bicarbonat und Phenolphtalein; es würde sofort Dissociation von Bicarbonat mit Bildung von Carbonat eintreten und letzteres mit Phenolphtalein das Phtaleinat zurückbilden.

Bei meinen Versuchen kamen zwei verschiedene Reagenslösungen zur Verwendung; die eine wurde von Herrn Prof. Töhl im hiesigen chemischen Institute nach Angabe der Hennig'schen Gebrauchsanweisung hergestellt. Eine zweite liess ich in einer hiesigen Apotheke anfertigen. Es wurde ebenfalls eine $^1/_{10}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum in ausgekochtem Wasser hergestellt und aus derselben durch Verdünnung eine $^1/_{1000}$ Normallösung; nun erst Penolphtalein in alkoholischer Lösung nach Vorschrift Marquardsen's zugegeben. Gab man nämlich zu der $^1/_{10}$ Normallösung ein 1 gr Phenolphtalein hinzu, so trat Lösung des Pulvers erst ganz allmählich ein, während die alkoholische Lösung sich rasch mit der Sodalösung mischte.

Statt nach Gebrauchsanweisung gleich 1000 ccm der $^1/_{1000}$ Normallösung zu bereiten, hielt ich es für zweckmässig, nur 100 ccm derselben herzustellen, wie es auch Marquardsen — pag. 31 — für den praktischen Gebrauch empfohlen hat. Eine Literflasche ist zum Transport ungeeignet, das Umgiessen in eine kleinere Flasche dürfte sich aber wegen CO_2-Absorption nicht empfehlen. Von diesen 100 ccm wurden höchstens 60, meist nur 40 oder 20 ccm verwendet, um die durch Oeffnen der Flasche eintretende CO_2-Absorption zu beschränken.

Da die im Prospecte von Hennig gegebene Gebrauchsanweisung meiner Meinung nach nicht völlig ausreichend ist, so theile ich mit, wie ich bei der Benutzung des Apparates verfahren bin.

Ich verfuhr, wollte ich den Apparat in Gang setzen, in folgender Weise: Zunächst zog ich den das Reagensglas mit dem Cylinder verbindenden Schlauch von dem horizontalen Schenkel des Ansatzstückes des letzteren ab, um das Reagensglas aus der Federklemme herausnehmen zu können; es wurde dann dasselbe bis zur Strichmarke mit Reagenslösung beschickt und wieder zugestöpselt.

Hierbei erwies es sich als nothwendig, den etwa von einem früheren Versuche auf dem Gummischlauch sitzen gebliebenen und ihn comprimirenden Quetschhahn zu entfernen. Beim Eindrücken des Stöpsels in die Reagensröhre muss nämlich die oberhalb der Reagenslösung befindliche Luft durch den Schlauch entweichen können, sonst wird sie comprimirt und drückt Reagenslösung durch das lange Röhrchen nach Aussen.

Das beschickte Reagensglas wurde dann wieder in die Klammer gesteckt, der Quetschhahn über den Schlauch gelegt und zugeschroben und nun der Schlauch wieder am Cylinder befestigt. Dann füllte ich den Ausflusscylinder bis zur Marke O durch Erheben der Füllflasche in die Stellung F 1. Um nur gerade bis hierher zu füllen, verfuhr ich folgendermassen: Wollte ich nach Gebrauchsanweisung in dem Momente, in welchem die ansteigende Wassersäule die O-Marke erreicht hatte, durch rasches Umlegen des Dreiweghahnes den Cylinder nach oben absperren und so das weitere Steigen verhindern, so gelang es mir vielfach nicht, auch wenn der Hahn gut geölt war, rasch genug zu sein. Ich drückte daher, sobald der O-Strich durch das steigende Wasser erreicht war, den Finger fest auf die obere Oeffnung des Cylinders, nachdem schon vorher durch leises Auflegen das Ansteigen verlangsamt war, und legte nun den Hahn in aller Ruhe um.

Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass nicht etwa der Hahn beim Drehen zugleich etwas vorgezogen wird; er schliesst dann nicht mehr genau und es kann, sobald nun das Senken der Füllflasche folgt, an ihm vorbei Luft angesogen werden, welche nicht durch das Reagensglas gegangen ist.

Ist die Füllflasche gesenkt. so beginnt, sobald man den Quetschhahn öffnet, der Durchtritt von Luftblasen durch die Reagenslösung. Hatte ich vorher den Quetschhahn nur lose über den Gummischlauch gelegt, so gelang es nach Senken der Füllflasche meist nicht, rasch genug durch den Quetschhahn den Gummischlauch zu comprimiren, so dass zunächst ein, wenn auch geringes Luftquantum in sehr raschem Strome durchgesogen wurde. Ein langsames Oeffnen des vorher fest geschlossenen Hahnes erwies sich daher zweckmässiger.

Die wichtigste Frage bei der Benutzung des Apparates ist nun aber, wie rasch soll die Luft durch die Reagenslösung durchgesogen werden und wie gross sollen die durchtretenden Blasen gewählt werden? Grösse der Blasen und Schnelligkeit ihres Durchtritts werden ceteris paribus, die Grösse der Absorption der Kohlensäure aus ihnen in jedem Falle bestimmen. Blasengrösse und Durchtrittsgeschwindigkeit können aber am Apparate mannigfach modificirt werden.

Es sind nun weder im Prospecte von Hennig noch in der Arbeit von Marquardsen hierüber genaue und bestimmte Angaben gemacht. Ueber die Art des Luftdurchtrittes ist im Hennig'schen Prospecte folgendes angegeben: „Das Verfahren bietet den Vortheil, dass der einmal in Gang gesetzte Apparat selbstthätig fungirt und ein ganz gleichmässiger und genügend langsamer Luftstrom aspirirt werden kann"; weiter: „Man regulirt den alsbald nach Senkung der Füllflasche in die Sodalösung eintretenden Luftstrom mit Hülfe des Quetschhahnes derart, dass nur ganz kleine Luftblasen aufsteigen."

Es sollen also die Luftblasen:

1. ganz gleichmässig durchgehen; — dies besorgt, einmal eingestellt, der Apparat selbstthätig.
2. genügend langsam. — Was ist aber genügend langsam?
3. ganz klein; wie erzielt man aber ganz kleine Luftblasen?

Marquardsen sagt in seiner Dissertation: „Ausserdem kann die Procedur des Schüttelns (wie sie Lunge benutzt) völlig umgangen werden, wenn nur die Luftblasen fein genug sind und so langsam auf einander folgen (soll wohl heissen durchgehen), dass eine völlige Absorption der CO_2 eintreten kann."

An anderer Stelle: „Um aber in jedem Falle den Luftstrom möglichst fein abstufen zu können, legt man über das verbindende Schlauchstück einen Schraubenquetschhahn mit engem Gewinde; auf diese Weise kann man die Luftblasen so klein und so langsam als man will durchpassiren lassen." Endlich: „Nachdem das Reagensglas gefüllt ist, setzt man den Versuch in Gang und regulirt den Luftstrom mit Hülfe des Quetschhahnes so, dass nur äusserst kleine Bläschen aufsteigen."

Auch diese Angaben sind nicht genau genug, da zwar über die Grösse der Blasen ebenfalls Bestimmtes ausgesagt ist, dagegen nichts über die Schnelligkeit ihres Durchtretens.

Meiner Erfahrung nach ist der Apparat, im Anfang auf eine bestimmte Ausflussgeschwindigkeit eingestellt, entschieden nicht im Stande, selbstthätig, mit gleichbleibender Ausflussgeschwindigkeit die Luft bis zur Entleerung des Ausflusscylinders hindurchzusaugen; es ist dies aber unmöglich durch die Construction des Apparates.

Zum Ansaugen der Luft dient ein allmählich auslaufender, mit Wasser gefüllter Cylinder. Aus demselben muss nach physikalischen Gesetzen das Ausfliessen um so langsamer vor sich gehen, je niedriger die Flüssigkeits-

säule in ihm wird. Dementsprechend wird auch die Luft immer langsamer angesogen werden. Ich beobachtete aber an dem Apparat nicht allein ein allmählich langsamer werdendes Auslaufen, sondern es läuft sogar, sich selbst überlassen, der Cylinder nicht einmal vollständig bis zur Marke 500 aus.

Der Apparat, welchen man zu Anfang auf eine bestimmte Ausflussgeschwindigkeit eingestellt hat, steht, noch ehe 500 ccm ausgeflossen sind, still. Hierbei zeigte sich ein wechselndes Verhalten: zuweilen hörte das Ausfliessen ganz allmählich auf, manchmal mehr plötzlich, nachdem eben noch reichlich Luft durchgesogen wurde.

Der Stillstand des Apparates erfolgte um so früher, je geringer die anfängliche Ausflussgeschwindigkeit gewählt und je fester das lange Glasröhrchen mit seiner Spitze gegen den Boden des Reagensglases gedrückt wurde; oft zwischen 200 und 300 ccm. Der Apparat saugt demnach selbstthätig die Luft nicht gleichmässig an, ja läuft nicht einmal selbstthätig bis zur Marke 500 aus.

Ein gleichmässigeres Auslaufen konnte ich dadurch erzielen, dass ich die Abnahme der Druckhöhe im Ausflusscylinder durch weiteres Oeffnen des Quetschhahnes compensirte, jedoch auch nur in unvollkommener Weise. Es wurde nämlich der Quetschhahn sehr leicht zu weit geöffnet, so dass eine kurze Zeit der Ausfluss zu rasch wurde; eine entgegengesetzte Drehung des Hahnes verlangsamte dann leicht wieder zu viel und es dauerte so immer einige Zeit, bis die frühere Geschwindigkeit wieder erzielt wurde. Unregelmässigkeit im Luftdurchtritt muss die Folge sein.

Da Unterschiede in der Geschwindigkeit des Durchtritts der Luftblasen oder im Sinken des Wasserspiegels im Ausflusscylinder nur im Groben mit dem Auge zu erkennen waren, so nahm ich die Uhr zur Hand und regulirte immer dann mit Quetschhahn, wenn zum Auslaufen von 20 ccm, das ist von Theilstrich zu Theilstrich, längere Zeit als vorher vergangen war. Selbstverständlich

müsste eigentlich fortwährend regulirt werden, da die Ausflussgeschwindigkeit continuirlich abnimmt, also jedes Mal, wenn regulirt wurde, bereits 20 ccm zu langsam ausgelaufen waren. Die Regulation selbst musste nach Gutdünken erfolgen, ob sie richtig ausgefallen, konnte wieder erst nach weiterem Auslaufen bis zum nächsten Theilstrich erkannt werden.

Auch durch Reguliren mit Quetschhahn nach der Uhr gelingt es also nicht die Luft gleichmässig durchzusaugen.

Ebensowenig konnte auf diese Weise der Stillstand des Apparates ganz verhindert werden, zwischen 480 und und 500 ccm stand derselbe auch nach völligem Oeffnen des Quetschhahnes vielfach still.

Die Grösse der durchtretenden Luftblasen ist abhängig von der Stellung des langen, durch den Kork hindurchgesteckten Röhrchens. Wenn man dieses Röhrchen zunächst etwas nach oben durch den Kork in die Höhe zieht und nun den Cylinder langsam ausfliessen lässt, so tritt die Luft in einzelnen grossen Blasen hindurch, wobei gewöhnlich einzelne, manchmal auch alle, von einer kleineren Blase begleitet werden. Wird nun das lange Röhrchen tiefer in das Reagensglas eingeschoben, so ändert sich Zahl und Grösse der Blasen zunächst nicht, sobald man aber mit der Spitze des Röhrchens sich dem Boden des Reagensglases noch weiter nähert, beginnt die Luft in kleineren und zahlreicheren Blasen auszutreten. Es werden nun die Blasen immer kleiner und zahlreicher, je tiefer man das Röhrchen einschiebt und je fester man es schliesslich gegen den Boden des Reagensglases presst.

Die Blasengrösse ist weiter abhängig von einem zweiten Factor, nämlich der Ausflussgeschwindigkeit des Cylinders, jedoch ist ihre Grösse nicht proportional der Ausflussgeschwindigkeit.

Wird das Röhrchen beliebig tief in das Reagensglas eingeschoben und lässt man nun zunächst aus dem Cylinder durch geringes Oeffnen des Quetschhahnes ganz langsam

ausfliessen, so tritt aus der capillaren Spitze nur von Zeit zu Zeit Luft aus, je nach der gewählten Stellung des Röhrchens in zahlreichen kleinen oder in wenigen grossen Blasen. Wird die Ausflussgeschwindigkeit jetzt gesteigert, so erfolgt der Luftaustritt aus der Rohrspitze häufiger und die einzelnen austretenden Luftmengen werden grösser, da der Austritt von Luft, während die gleiche Menge am Cylinder ausfliesst, seltener erfolgt. Die Blasengrösse änderte sich, soweit ich schätzen konnte, nicht.

Wird die Ausflussgeschwindigkeit noch weiter gesteigert, so tritt ein Moment ein, in welchem die Luft in continuirlichem Strom aus der Rohrspitze auszutreten beginnt, dann in Bläschen zerfallend. In diesem Moment sind die Bläschen am kleinsten und werden mit dem weiteren Oeffnen des Quetschhahnes wieder grösser.

Um die kohlensäurehaltige Luft in kleinsten Bläschen durch die Reagenslösung durchtreten zu lassen, muss man demnach das Röhrchen mit seiner Spitze möglichst fest gegen den Boden des Reagensglases drücken und den Cylinder so rasch auslaufen lassen, dass gerade in continuirlichem Strome die Luft aus der Spitze des Röhrchens auszutreten beginnt.

Die Durchtrittsgeschwindigkeit der Luftblasen durch die Reagenslösung ist in jedem Falle abhängig von der Ausflussgeschwindigkeit des Cylinders, dieser jedoch nicht proportional. Lässt man zunächst so langsam ausfliessen, dass eben Luft durch die Reagenslösung durchzutreten beginnt, so geschieht das Durchtreten mit einer bestimmten Geschwindigkeit; steigert man die Ausflussgeschwindigkeit, so erfolgt der Luftaustritt aus der Spitze des Röhrchens häufiger, eine Beschleunigung der Blasen ist dabei für das Auge nicht deutlich. Dieselbe wird dagegen erkennbar, sobald die Luft continuirlich aus dem Röhrchen auszutreten beginnt. Die Blasen sind nicht mehr einzeln zu unterscheiden, sondern erscheinen dem Auge in Form von

Streifen. Lässt man den Cylinder noch rascher sich entleeren, so scheint mir die Geschwindigkeit wieder abzunehmen. Es haben demnach die kleinsten Blasen nicht die kleinste Durchtrittsgeschwindigkeit.

Das Verfahren von Rosenthal beruht auf demselben Princip wie das Lunge-Zeckendorf'sche. Es wird eine durch Phenolphtalein rothgefärbte Lösung von Natrium carbonicum siccum mittelst successive zugeführter kohlensäurehaltiger Luft bis zur Entfärbung titrirt. Die Luftzufuhr geschieht bei dem Rosenthal'schen Verfahren in zweckmässigerer Weise.

Da die zu untersuchende Luft mittelst eines auslaufenden calibrirten Wassergefässes durch die Reagenslösung hindurchgesogen wird und es leicht möglich ist, entweder durch Compression des das Reagensrohr mit dem Ausflussgefäss verbindenden Gummischlauches oder eine Achteldrehung des Dreiweghahnes das weitere Ansaugen von Luft zu hindern, so kann die Luftzufuhr zur Reagenslösung nicht nur im Moment des Eintritts der Endreaction unterbrochen werden, sondern es wird zugleich durch die Theilung des Cylinders von 20 zu 20 ccm möglich, das verbrauchte Luftvolum annähernd genau, etwa bis auf 5 ccm, anzugeben.

Diesem Vortheile der Aspirationsvorrichtung steht als wesentlichster Mangel, wie sich weiterhin ergeben wird, gegenüber der auch bei sorgfältiger Regulation sowohl während eines, als auch in mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen stets ungleichmässige Luftdurchtritt bei so kurzdauernder Berührung der Luftblasen mit der Reagenslösung.

Der Apparat saugt die kohlensäurehaltige Luft in Form von Bläschen durch die Reagenslösung hindurch; die einmal hindurchgesogene Luft kommt, weil kein Schütteln stattfindet, dann mit der Reagenslösung nicht wieder in ausgiebigere Berührung, sondern sammelt sich oberhalb der Lösung im Reagensglase, im Gummischlauch und Ausflusscylinder an.

Die Entfärbung der Reagenslösung tritt dadurch ein, dass aus den durchgehenden Luftblasen nach und nach ein dazu ausreichendes bestimmtes Quantum CO_2 absorbirt wird. Bringt man jedesmal, wenn der Apparat in Gang gesetzt wird, eine stets gleich zusammengesetzte Reagenslösung in gleicher Menge ein, so ist jedesmal zum Eintritt der Entfärbung die Absorption derselben CO_2-Menge nöthig. Um aber den Apparat zur quantitativen CO_2-Bestimmung verwenden zu können, ist es erforderlich, dass diese CO_2-Menge immer aus der gleichen den Apparat passirenden CO_2-Menge absorbirt werde, d. h. es muss von der durchgehenden CO_2 immer der gleiche Procentsatz absorbirt werden.

Weiss man nämlich, es tritt die Endreaction jedesmal nach Durchtritt von a ccm CO_2 ein, so sind in der bis zum Eintritt der Endreaction durchgesogenen Luftmenge = V stets a ccm CO_2 enthalten, also in

$$1 \text{ ccm Luft } \frac{a}{V} \text{ ccm } CO_2$$

$$\text{in } 1000 \text{ ccm Luft } \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ ccm } CO_2.$$

Nach dieser Formel berechnet sich der CO_2-Gehalt aus dem Luftverbrauch am Cylinder unter der Voraussetzung, dass der Apparat in allen Fällen den gleichen Procentsatz der durchgehenden CO_2 absorbirt.

Der Werth a lässt sich berechnen, wenn gegeben ist der Luftverbrauch bis zum Eintritt der Endreaction = V_1, der wahre CO_2-Gehalt ‰ durch eine zuverlässige Methode bestimmt = K_1. Dann enthalten 1000 ccm Luft = K_1 ccm CO_2. 1 Luft = $\frac{K_1}{1000}$. $V_1 = \frac{V_1 K_1}{1000} = a$ = Zahl der zur Entfärbung nothwendigen ccm CO_2; natürlich muss V_1 auf gleichen Druck und Temperatur reducirt werden; für welche K_1 berechnet ist (conventionell 0° und 760 mm). Ist somit a = Anzahl der zur Entfärbung nöthigen ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Druck, so ist es, um exacte Resultate zu erhalten, auch nothwendig, bei Benutzung der

Formel $\frac{a \cdot 1000}{V}$ V ebenfalls auf 0° und 760 mm zu reduciren.

In der Dissertation von Marquardsen ist dieselbe Formel für die Berechnung des CO_2-Gehaltes in 1000 in, wie ich glaube, viel umständlicherer Weise gefunden worden. Es heisst dort: „Wir fanden nun, dass in den beiden Apparaten z. B. bei 0,36 ‰ CO_2 950 ccm und bei 0,425 ‰ CO_2 820 ccm Luft die Entfärbung der mit Phenolphtalein gefärbten Normallösung bewirkten und wir glaubten aus diesen und einigen anderen zusammengehörigen Versuchsergebnissen die schon durch theoretische Erwägung nahe gelegte Regel ableiten zu können, dass der Luftverbrauch dem CO_2-Gehalte umgekehrt proportional sei."

Das ist übrigens für die beiden angeführten Versuchsergebnisse nicht vollständig richtig.

$$\frac{0{,}36}{0{,}425} \text{ ist nicht } = \frac{820}{950},$$

denn $0{,}36 \cdot 950 = 342$

und $0{,}425 : 820 = 348{,}5$.

„Es besteht also, wenn K und K_1 den CO_2-Gehalt zweier Luftarten angeben und V und V_1 die zugehörigen Luftvolumina sind, welche die Normallösung entfärben, die Proportion $K : K_1 = V_1 : V$."

Marquardsen berechnete dann aus verschiedenen Luftquantis, welche bis zum Eintritt der Endreaction verbraucht wurden und dem in jedem Falle nach der Pettenkofer'schen Röhrenmethode bestimmten wahren CO_2-Gehalt denjenigen CO_2-Gehalt, welcher einem Luftverbrauch von 1000 ccm entsprechen würde = 0,33 ‰ CO_2.

Setzt man nun in die Proportion

$$K : K_1 = V_1 : V \text{ ein}$$

$$K = 0{,}33 \cdot V = 1000,$$

so ist $K_1 = \frac{0{,}33 \cdot 1000}{V_1}$ = Luftvolum am Cylinder bis zur Entfärbung verbraucht.

Bei der Berechnung des CO_2-Gehaltes der Luft für einen Luftverbrauch von 1000 ccm am Apparat scheint mir Marquardsen nicht ganz richtig verfahren zu sein. Es wurde der CO_2-Gehalt unter Benutzung der Pettenkofer'schen Röhre bestimmt und zwar wurde der CO_2-Gehalt für auf 0° und 760 mm Hg reducirtes Luftvolumen ausgerechnet. Während der Dauer dieses Versuches (4 bis 8 Stunden) wurden dann nach einander mit dem neuen Apparate Versuche angestellt und in der Weise arrangirt, dass in 2 Rosenthal'sche Apparate und in die Pettenkofer'sche Röhre die Zimmerluft nur durch eine Zugangsöffnung eintreten konnte.

„Aus den Zahlen, welche das die Entfärbung der rothen Normallösung bewirkende Luftquantum in ccm angaben, wurde das arithmetische Mittel genommen und der so gefundene mittlere Luftverbrauch als derjenige angesehen, welcher bei einem CO_2-Gehalte der Luft, wie ihn die gleichzeitige Bestimmung nach Pettenkofer ergeben hatte, die Endreaction herbeiführte." Aus diesem Luftverbrauche und dem nach Pettenkofer bestimmten CO_2-Gehalt wurde dann der CO_2-Gehalt für einen Luftverbrauch von 1000 ccm berechnet.

Da der CO_2-Gehalt nach der Pettenkofer'schen Methode für reducirtes Luftvolum ausgerechnet ist, so war es meiner Meinung nach nothwendig, für die Berechnung auch das Luftvolum, welches am Apparate verbraucht wurde, auf gleiche Temperatur (0°) und Barometerstand (760 mm) zu reduciren. Da chemische Umsetzungen — um solche handelt es sich bei der Entfärbung der Normallösung — nicht nach Volumen, sondern nach äquivalenten Gewichtsmengen sich vollziehen, die Gewichtsmenge CO_2, welche in einem Volumen Luft enthalten ist, aber mit Temperatur und Druck wechselt, so muss bei einem und demselben CO_2-Gehalte unter Reduction der Luftvolumina nach Pettenkofer bestimmt, am Apparate bei verschiedenem Drucke und Temperatur eine wechselnde Luftmenge bis

zur Entfärbung gebraucht werden und bei verschiedenem CO_2-Gehalte unter Reduction der Luftvolumina bestimmt, wird der Luftverbrauch aus diesem Grunde nicht immer dem CO_2-Gehalte umgekehrt proportional sein.

Rechnet man daher aus verschiedenen Versuchsresultaten den CO_2-Gehalt für 1000 Luftverbrauch aus, so wird man, wenn die Versuche bei verschiedener Temperatur und Druck statthatten, verschiedene Resultate finden; umgekehrt wird man ein aus bei gleichem Druck und Temperatur angestellten Versuchen gefundenes gleiches Resultat nicht als Constante in eine Formel einführen dürfen. Die Constante der Formel $= \frac{0.33 . 1000}{V}$ ist demnach meiner Meinung nach unrichtig berechnet. Wenn Marquardsen nahezu übereinstimmend aus sechs Versuchsresultaten diesen Werth berechnet haben will, so mag dies daran liegen, dass die betreffenden Versuche zufällig bei nahezu oder ganz übereinstimmendem Druck und Temperatur ausgeführt wurden. Natürlich muss, wenn möglichst genaue Resultate gefordert werden, V = Luftverbrauch am Cylinder auf 0° und 760 mm reducirt werden. Nur für diesen Fall ist es nach Marquardsen nothwendig, die Constante der Formel unter Benutzung reducirter Luftvolumina zu berechnen, aus 0,33 wird 0,31. Es ergiebt sich mir aber dieser Werth bei Umrechnung der Versuchsresultate seiner Tabelle nicht constant.

Die Tabelle — pag. 28 — enthält nämlich:

1. CO_2-Gehalt pro Mille nach Pettenkofer,
2. den Luftverbrauch am Apparat nicht reducirt,
3. CO_2-Gehalt nach der angegebenen Formel,
4. den Luftverbrauch am Apparat reducirt auf 0° und 760 mm Hg.

Aus 1 und 4 berechnet sich die Constante der Formel wechselnd = 0,31, 0,30 und 0,29. Der Grund hierfür kann (die Reduction der Luftvolumina als richtig angenommen) liegen in Fehlern bei der Be-

stimmung des Eintritts der Endreaction, der Ablesung des Luftverbrauches oder in einer ungleichen Absorption der CO_2 in den einzelnen Versuchen. Ich will damit nicht bestreiten, dass Marquardsen aus den von ihm zu diesem Zwecke angestellten, nicht mitgetheilten Versuchen wirklich 0.31 fand, sondern nur zeigen, dass auch dies Verfahren, wie alle anderen, bei denen der CO_2-Gehalt nach einer in gleicher Weise empirisch gefundenen Formel berechnet wird, an dem Fehler leidet, dass die aus verschiedenen Versuchsreihen als zur Entfärbung nothwendig berechnete CO_2-Menge durch Fehler bei der Bestimmung des Eintritts der Endreaction, der Ablesung des Luftverbrauches oder ungleiche Absorption leicht wechselnde Werthe ergiebt.

Die Formel zur Berechnung des CO_2-Gehaltes aus dem Luftverbrauch am Cylinder hat, wie oben gezeigt wurde, nur dann eine allgemeine Gültigkeit, wenn stets der gleiche Procentsatz der durchgesogenen CO_2 absorbirt wird. Nach Marquardsen beträgt nun die Absorption 100% oder ist eine totale: „In einer 13—14 cm hohen Säule einer sehr verdünnten Natriumcarbonatlösung wird die CO_2 eines in feinsten Bläschen durchtretenden Luftstromes vollständig absorbirt, bei der von uns gewählten Dimension des zur Aufnahme der Normallösung bestimmten Reagensglases bilden 20 ccm eine Flüssigkeitsschicht von 13—17 (?14) cm Höhe.“ Letzteres ist wohl unmöglich, da in demselben Glase 20 ccm immer nur dieselbe Höhe haben können.

Ich werde zu zeigen versuchen, dass die Behauptung Marquardsen's: Es wird die CO_2 total absorbirt, nicht richtig begründet ist, dass zweitens die totale CO_2-Absorption überhaupt ganz unmöglich und dementsprechend in der durchgesogenen Luft stets CO_2 nachzuweisen ist.

Marquardsen behauptet auf Grund von Versuchen mit verschieden gewählter Höhe der Reagenslösung: „Die Absorption von CO_2 in einer sehr verdünnten Natrium-

carbonatlösung ($^1/_{250}$ normal) ist um so unvollkommener, je niedriger die Säule der absorbirenden Lösung ist; sie wird bei einer gewissen Höhe der Säule eine vollständige, ein weiteres Erhöhen der Flüssigkeitsschicht über diese Grenze hat auf die Absorption keinen Einfluss mehr."

Bei Versuchen, welche den Einfluss der Säulenhöhe der Reagenslösung auf die Grösse der Absorption zeigen sollen, muss meiner Meinung nach folgendermassen verfahren werden. Es muss

1. die Reagenslösung stets gleich zusammengesetzt sein,
2. muss der CO_2-Gehalt der Luft stets der gleiche sein.

Nur unter diesen Bedingungen sind die Resultate der Versuche mit verschiedenen Höhen vergleichbar. Zeigt sich unter solchen Umständen, dass die pro ccm Reagens zur Entfärbung verbrauchte Luftmenge zunächst mit Zunahme der Säulenhöhe abnimmt, von einer bestimmten Säulenhöhe an constant wird, so darf man wohl annehmen, dass ein Erhöhen der Flüssigkeitsschicht über diese Grenze auf den Procentsatz der Absorption keinen Einfluss mehr hat und die möglichst grosse Absorption bei dieser Höhe erreicht ist, dagegen ist eine totale Absorption erst erwiesen, wenn der Nachweis von CO_2 in der durchgetretenen Luft misslingt.

Nun ist aber zu bedenken, dass ein solches Resultat zunächst nur beweisen würde, dass bei dem CO_2-Gehalt, bei welchem die Versuche stattfanden, die Reagenslösung in der gefundenen Höhe den möglichst grossen Procentsatz der CO_2 resp. diese total absorbirt. Ob bei anderem CO_2-Gehalt und gleichbleibender Höhe dasselbe der Fall ist, muss fraglich bleiben.

Wie ist nun Marquardsen bei seinen Versuchen verfahren?

Er stellte 2 Apparate neben einander auf, verband die oberen Enden der luftzuführenden Röhrchen durch

Schläuche und mittelst eines T-Rohres so mit einander, dass beide Apparate durch den einen Schenkel des T-Rohres dieselbe Luft erhielten und beschickte nun beide mit Reagenslösung und zwar:

1. 6 mal nach einander mit 5 ccm einer $^1/_{250}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum,
2. ebenso oft mit 5 ccm dieser Normallösung + 5 ccm abgekochten Wassers,
3. ebenso oft mit 5 ccm Normallösung + 10 ccm u. s. w., schliesslich
6. mit 5 ccm Normallösung + 25 ccm Wasser.

Es wurde jedesmal der Luftverbrauch an beiden Apparaten notirt und auf diese Weise eine Tabelle mit 6 Columnen, jede mit 6 doppelten Versuchsresultaten gewonnen.

Wie Marquardsen aus diesen Versuchen die oben citirten Sätze ableiten konnte, vermag ich nicht einzusehen. Wenn derselbe sagt: „Die Absorption von CO_2 in einer sehr verdünnten Natriumcarbonatlösung ($^1/_{250}$ normal) ist um so unvollkommener, je niedriger die Säule der absorbirenden Lösung ist, sie wird bei einer gewissen Höhe der Säule eine vollständige," so muss man doch hiernach glauben, dass derselbe bei seinen Versuchen ebenfalls stets Reagens von gleicher Concentration ($^1/_{250}$ normal), aber wechselnde Höhen verwendet habe: in Wirklichkeit wechselt aber die Concentration der Lösung ($^1/_{250}$ bis $^1/_{1500}$ normal).

Es kann aus diesen Versuchen, vorausgesetzt, dass der CO_2-Gehalt der Luft in allen Fällen der gleiche war und wirklich der Luftverbrauch mit fortschreitender Verdünnung von 5 ccm einer $^1/_{250}$ Normallösung abnahm, bei einer Verdünnung auf 20 ccm constant wurde, nur gefolgert werden: Verdünnt man 5 ccm einer $^1/_{250}$ Normallösung von Natrium carbonicum im Reagensglase successive mit Wasser, so ist die Absorption durchgeleiteter CO_2 um so unvollkommener, je niedriger die Säule der

absorbirenden Lösung und wird bei einer gewissen Höhe eine constante, indem der Einfluss der Erhöhung der Flüssigkeitsschicht die entgegengesetzt wirkende Verdünnung der Lösung zunächst überwiegt, dann beide sich ausgleichen. Diese Versuche erweisen dagegen nicht, dass 20 ccm einer $^1/_{1000}$ Normallösung in das Reagenzglas gebracht, den möglichst grossen Procentsatz der durchgehenden Kohlensäure absorbiren, geschweige, dass aus ihnen totale Absorption gefolgert werden könnte. Nur wenn bei Verwendung höherer Säulen einer $^1/_{1000}$ Normallösung pro ccm dieselbe Luftmenge wie vorher pro ccm zur Entfärbung nöthig war, konnte das erstere angenommen, das zweite nur durch Fehlen von Kohlensäure in der durchgetretenen Luft erwiesen werden.

Die Versuche Marquardsen's sind auch an sich dadurch fehlerhaft, dass sie wohl nicht bei gleichem Kohlensäure-Gehalt ausgeführt wurden: Marquardsen sagt selbst: „Es ist selbstverständlich, dass die Resultate zwischen den einzelnen Doppelversuchen einer Columne schwanken müssen, entsprechend dem jedesmaligen verschiedenen CO_2-Gehalt der Untersuchungsluft." Lagen nun schon die Versuche einer Columne zeitlich so weit auseinander, dass verschiedener CO_2-Gehalt vorkam, dann war das gewiss erst recht der Fall bei Versuchen aus zwei verschiedenen Columnen.

Endlich vermag ich mit dem Verfasser aus der Tabelle nicht zu entnehmen, dass der Luftverbrauch bei einer Verdünnung von 5 ccm einer $^1/_{250}$ Normallösung auf 20 ccm am geringsten gewesen sei. Ich finde ihn bei einer Verdünnung von z. B. auf 30 ccm noch geringer, trotzdem das Reagens noch viel verdünnter ist. In den 6 Doppelversuchen ist (mit Ausnahme eines einzigen) der Luftverbrauch geringer. In allen Versuchen zusammen wurden bei einer Verdünnung auf 20 ccm verbraucht 5420 ccm Luft in einem Apparat, im anderen 5395 ccm, bei einer Verdünnung auf 25 ccm 4650 und 4645, bei einer Verdünnung auf 30 ccm 4380 ccm und 4370 ccm.

Die durchgegangene Menge Luft ist auf CO_2 nicht untersucht worden.

Eine totale Absorption kann bei den Marquardsen'schen Versuchen überhaupt nicht stattgefunden haben, denn in diesem Falle müsste die nach chemischen Aequivalenten als zur Entfärbung der Reagenslösung nothwendig berechnete CO_2-Menge mit der empirisch gefundenen = 0,31 ccm bei 0° und 760 mm Hg übereinstimmen. Dies ist nicht der Fall. Die Färbung und Entfärbung der Reagenslösung beruht auf folgenden chemischen Vorgängen:

1 Phenolphtalein + 2 Soda.

$$\begin{matrix} C_6H_4HO \\ C_6H_4HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4CO \\ O \end{matrix} + 2\,Na_2CO_3$$

1 Phenolphtaleinnatrium + 2 Natrium bicarbonicum.

$$= \begin{matrix} C_6H_4NaO \\ C_6H_4NaO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4CO \\ O \end{matrix} + 2\,NaHCO_3$$

Es beruht die Rothfärbung der Reagenslösung auf Bildung von Phenolphtaleinnatrium, die Entfärbung darauf, dass CO_2 diesem Körper Natrium entzieht und unter Wasseraufnahme $NaHCO_3$ bildet. 1 Na_2-Phenolphtalein + 2 CO_2 + 2 H_2O = 1 Phenolphtalein + 2 $NaHCO_3$.

Zur Bildung von 1 Phenolphtaleinnatrium gehören 2 Na_2CO_3. um Phenolphtaleinnatrium in 1 Phenolphtalein zurückzuverwandeln sind 2 CO_2 nöthig, um 2 Na_2CO_3 in 2 Bicarbonat zu verwandeln ebenfalls 2 CO_2. Man kann daher das Phenolphtalein aus der Betrachtung ganz herauslassen und sagen: Zur Entfärbung der Reagenslösung gehört soviel CO_2 als nöthig ist, um das zu ihrer Herstellung verwendete Carbonat in Bicarbonat umzuwandeln.

20 ccm der als Reagens verwendeten $^1/_{1000}$ Normallösung von Natrium carbonicum siccum enthalten 0,00106 gr Natrium carbonicum siccum oder 1,06 mgr Natrium carbonicum siccum.

Die Reaction verläuft nach der Formel: $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3$.

Unter Einsetzung der Aequivalentgewichte entsprechen
53 Na_2CO_3 siccum 22 CO_2.

1,06 mgr Na_2CO_3 siccum 0,43990 mgr CO_2. 0,43990 mgr CO_2 = 0,2234692 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Hg-Druck, da 1 mgr CO_2 = 0,508 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Hg-Druck. 0,2234692 ccm CO_2 würden also bei totaler Absorption die Reagenslösung entfärben. Marquardsen ist dieser Widerspruch ebenfalls aufgefallen; er hat 0,2235 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Hg-Druck als zur Entfärbung ausreichend nach chemischen Aequivalenten berechnet.

Er löst diesen Widerspruch mit der Behauptung, es sei, nachdem alles Carbonat in Bicarbonat übergeführt worden, noch ein constantes Plus von CO_2 zur Entfärbung der Reagenslösung nöthig: auch Bicarbonate färben nach ihm Phenolphtaleinlösungen roth.

Die eventuelle Richtigkeit dieser Behauptung erregte ein besonderes Interesse in Rücksicht auf das noch zu besprechende Verfahren von Wolpert junior. Wolpert behauptet nachdrücklich, dass $NaHCO_3$ Phenolphtalein nicht färbt und basirt hierauf sein ganzes Verfahren.

Er sagt „dass chemisch reines Natriumbicarbonat wie die Bicarbonate oder sogenannten sauren kohlensauren Alkalien überhaupt beim Phenolphtalein keine Rothfärbung bewirkt; (auf letzteren Umstand wies zuerst Warder hin im American. Chemical-Journal, Band III, Nr. 1)“ [1].

In Lehrbüchern [2] über organische Chemie fand ich hierüber entweder die Angabe, dass sich Phenolphtalein unter Rothfärbung in Alkalilauge und auch in Lösung von kohlensauren Alkalien löse, oder allgemeiner, dass es sich in Alkalien unter Rothfärbung löse. Warder giebt in

---

[1] Wolpert: Eineeinfache Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, pag. 7.

[2] Laubenheimer: Grundzüge der organischen Chemie, 1884. Ausführliches Lehr- und Handbuch der org. Chemie von Kolbe, umgearbeitet von Ernst von Meyer und andere.

seiner Abhandlung[1] allerdings an, dass Bicarbonate Lösungen von Phenolphtalein nicht färben, „and cold solutions of an acid carbonate are not colored at all," hat aber diese Bemerkung, soviel ich sehe, nicht weiter begründet.

Ich habe daher selbst über die Einwirkung der doppelt kohlensauren Alkalien auf Phenolphtalein einige Versuche angestellt.

Ein Reagensglas wurde mit abgekochtem, also CO_2-freien, wieder abgekühltem, destillirtem Wasser beschickt. (Noch heisses Wasser hätte dem Glase Alkali entziehen oder aus Bicarbonat CO_2 austreiben können.) Es wurden einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtalein (0,5 : 250,0 Alkohol absolut) hinzugefügt, das Wasser blieb farblos. Ein Zusatz von Natrium bicarbonicum, welches aus zwei hiesigen Apotheken bezogen war, erzeugte, wenn auch nicht sehr starke, so doch deutliche Rothfärbung.

Da anzunehmen war, dass dieses Bicarbonat Carbonat enthalte, weil Bicarbonat an feuchter Luft allmählich CO_2 entlässt, dementsprechend auch für absolute Reinheit beim Verkauf nicht garantirt wurde, so wurde derselbe Versuch mit krystallinischem Kaliumbicarbonat wiederholt. Dasselbe stammte einmal aus dem hiesigen chemischen Institute und wurde mir vom Director desselben als rein bezeichnet; ein zweites Kaliumbicarbonat bezog ich ebenfalls als rein aus einer hiesigen Apotheke.

Da das Kaliumbicarbonat an der Luft unveränderlich ist, so war ein Gehalt an Carbonat wohl ausgeschlossen. Auch auf Zusatz dieses Salzes trat Rothfärbung ein.

Ich unterliess nicht, den Versuch zu machen, mir reines Natrium bicarbonicum aus dem aus der Apotheke bezogenen darzustellen und verfuhr dabei nach der An-

[1] Warder: Alkalimetry with Phenol-Phtalein as indicator. American Chemical-Journal, Bd. III, pag. 55.

gabe des Gräham-Otto'schen Lehrbuches der anorganischen Chemie[1].

„Die weit grössere Löslichkeit des neutralen Salzes giebt übrigens ein sehr einfaches Verfahren an die Hand, das saure Salz davon zu befreien. Man hat nur nöthig, durch dies, nachdem es zerkleinert worden, Wasser hindurchsickern zu lassen in einem grossen Trichter, bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch auf Curcumapapier reagirt."

Ich brachte also das käufliche Natrium bicarbonicum auf ein Filter in einem Trichter und liess langsam abgekochtes, wieder erkaltetes, destillirtes, mit Phenolphtalein sich nicht röthendes Wasser durchsickern. Das Bicarbonat musste von Carbonat frei sein, wenn das ablaufende Wasser Curcumapapier nicht mehr verfärbte, da nämlich in kalter Lösung das reine Bicarbonat auf Curcumapapier nicht alkalisch reagirt. Es ergab sich nun, dass das Curcumapapier zuerst deutlich durch das ablaufende Wasser verfärbt wurde, dann aber unverändert blieb. Nachdem dies längere Zeit der Fall gewesen war, brachte ich von dem auf dem Filter befindlichen Salze etwas wie vorher in Phenolphtaleinlösung; auch diesmal wurde dieselbe geröthet, ebenso durch das, Curcumapapier nicht mehr verändernde, ablaufende Wasser.

Aus diesen Versuchen folgt, dass auch Bicarbonate Phenolphtalein röthen können, ich glaube indessen, nicht als Bicarbonate, sondern nach voraufgegangener Dissociation in Carbonat und CO_2. Das Graham-Otto'sche Lehrbuch der Chemie I, 1, pag. 691, lehrt über die Dissociation der Bicarbonate in wässeriger Lösung: „Die löslichen Bicarbonate sind in wässerigen Lösungen theilweise zersetzt (in CO_2 und Carbonat);" ferner: „Die Gegenwart einer gewissen Menge des Zersetzungsproductes (CO_2) in der Lösung ist aber zur Erhaltung des Dissociationsgleich-

[1] Graham-Otto: Lehrbuch der anorganischen Chemie, neu bearbeitet von Prof. Michaelis, 1883, pag. 365.

gewichtes erforderlich," und zwar umsomehr CO_2, je concentrirter die Bicarbonatlösung ist. Da ich in einer CO_2-freien, wässerigen Phenolphtaleinlösung die Bicarbonate auflöste, so durfte hiernach Bicarbonat theilweise in Carbonat und CO_2 zerfallen sein mit folgender Reaction des Carbonats auf Phenolphtalein. Gleiche Verhältnisse liegen bei der Herstellung der Reagenslösung vor. Es wird in abgekochtes, CO_2freies Wasser Carbonat und Phenolphtalein gebracht, welche sich in $NaHCO_3$ und Na_2-Phenolphtalein umsetzen. Das entstandene Bicarbonat wird sich so lange in CO_2 und Carbonat dissociiren, bis die CO_2 eine weitere Dissociation hindert. Es wird sich also mehr Na_2-Phenolphtalein bilden, als die Umsetzungsgleichung ergiebt und ein Plus CO_2 muss zur Entfärbung absorbirt werden. Weiter entsteht bei der Entfärbung der Reagenslösung aus Na_2-Phenolphtalein $NaHCO_3$, auch dieses wird so lange auf Phenolphtalein reagiren, bis so viel CO_2 überschüssig zugeführt ist, als genügt, dasselbe undissociirt zu erhalten.

Wenn dies richtig ist, so wird allerdings theoretisch mehr CO_2 zur Entfärbung der Reagenslösung nöthig sein als die Berechnung ergiebt, thatsächlich bleibt aber die Formel brauchbar, wenn die am Schlusse eines Versuches in 20 ccm Reagenslösung enthaltene Menge Natrium bicarbonicum in 20 ccm CO_2freien Wassers gelöst, durch Phenolphtalein nicht für das Auge wahrnehmbar gefärbt wird.

Ich brachte daher von $^1/_{1000}$ Normallösung käuflichen Bicarbonats 20 ccm in das Reagensröhrchen des Apparates, setzte 16 Tropfen einer Phenolphtaleinlösung von 0,5 : 1000 Alkohol zu (es ist dies dieselbe Menge, welche Marquardsen bei entsprechenden Versuchen benutzte) und erhielt keine sichtbare Rothfärbung. Bei seinen Versuchen scheint mir derselbe nicht hinreichend exact verfahren zu sein. Marquardsen macht zunächst keine Angaben darüber, ob das von ihm benutzte Bicarbonat auch wirklich rein war,

vielleicht war dasselbe besonders reichlich durch Carbonat verunreinigt. Weiter hat er 20 ccm einer $^1/_{1000}$ Normallösung von Bicarbonat garnicht benutzt, sondern 15 ccm einer $^1/_{750}$ Normallösung. Diese erhielt er, indem er 5 ccm einer $^1/_{250}$ Normallösung von Natriumbicarbonat mit 10 ccm seines sogenannten Normalwassers versetzte. (Das ist Wasser, dessen CO_2-Gehalt durch Zusatz von Sodalösung neutralisirt ist). Da nun 15 ccm einer $^1/_{750}$ Normallösung ebensoviel Bicarbonat enthalten als 20 ccm einer $^1/_{1000}$ Normallösung, so werden sie röther erscheinen. Endlich benutzte er möglichst dünnwandige Reagensgläser, statt des dickwandigen des Apparates. Meiner Meinung nach kommt es aber darauf an, genau dieselben Verhältnisse zu schaffen, welche bei einer CO_2-Bestimmung mittelst des Apparates dann vorliegen, wenn alles Carbonat gerade in Bicarbonat umgewandelt ist.

Ich muss mich also dahin äussern, dass zwar Bicarbonat Phenolphtalein röthet, kann mich aber der Ansicht Marquardsen's, es müsse deshalb mehr CO_2, als die Berechnung ergiebt, durch die Reagenslösung absorbirt werden, nicht anschliessen. Ich bin indessen ebenfalls der Meinung, dass die nach chemischen Aequivalenten berechnete Formel nicht brauchbar ist, finde aber den Grund hierfür darin, dass der Apparat nicht alle CO_2 absorbirt. Eine unvollständige CO_2-Absorption liesse sich schon a priori annehmen, wenn man bedenkt, dass mit der so sehr dünnen Lösung von Natriumcarbonat, welche im Laufe des Versuches immer dünner wird, die Luft nur während der kurzen Zeit ihres Durchtrittes in Berührung kommt. Aber selbst wenn diese kurze Zeit zu einer totalen Absorption ausreichen würde, ist dieselbe doch aus einem anderen Grunde unmöglich. Wie gezeigt wurde, ist in Bicarbonatlösungen ein Theil des Bicarbonats immer in Carbonat und CO_2 dissociirt; totale CO_2-Absorption würde über der Reagenslösung ein CO_2-Vacuum erzeugen, in welches CO_2 entweichen müsste; sofort würde sich Bicarbonat in

Carbonat und CO_2 dissociiren und Carbonat auf Phenolphtalein einwirken. Hieraus folgt: Entfärbung der Reagenslösung kann nur eintreten, wenn die über derselben sich ansammelnde Luft so viel CO_2 enthält, dass ihr Partiardruck genügt, die CO_2-Menge in der Reagenslösung absorbirt zu erhalten, welche im Stande ist, das am Schlusse einer Luftuntersuchung in der Reagenslösung enthaltene Bicarbonat an der Dissociation zu hindern. — Das bicarbonathaltige durch Soda neutralisirte destillirte Wasser wird, als Lösungsmittel verwendet, diesen Fehler offenbar vergrössern, ist daher dem durch Kochen CO_2frei gemachten nicht gleichwerthig. Freilich bleibt in dem Reagensröhrchen und in dem es mit dem Ausflussgefäss verbindenden Gummischlauch etwas CO_2haltige Luft zurück, dieselbe wird aber beim einmaligen Auslaufen des Ausflusscylinders, erst recht bei wiederholtem, so verdünnt, dass sie nicht mehr in Betracht kommen kann.

Diesen Ueberlegungen entsprechend konnte ich denn auch jedesmal CO_2 in der Luft des Ausflusscylinders nachweisen, selbst dann, wenn ich statt einer $^1/_{1000}$ eine $^1/_{500}$ Normallösung benutzte. Ich lieferte diesen Nachweis in folgender Weise: Auf das obere Ende des Ausflusscylinders wurde ein Gummischlauch gesteckt, nun die Füllflasche erhoben und der Dreiweghahn so gestellt, dass die Luft aus dem Ausflusscylinder langsam entwich. Nachdem eine dem Inhalt des Gummischlauches entsprechende Luftmenge entwichen war, wurde die Luft in ein Gefäss mit Baryt oder Kalkwasser geleitet und nach längerem Einleiten Trübung erhalten.

Sehr geeignet erwies sich auch der noch näher zu besprechende Wolpert'sche Apparat zum Nachweis der CO_2 in der Cylinderluft. Wie ich bei Benutzung desselben verfuhr und auch nachweisen konnte, dass es sich nicht etwa um eine Wirkung der im Apparat zurückbleibenden CO_2haltigen Luft handle, soll nach Besprechung des Wolpert'schen Verfahrens nachgetragen werden.

Trotzdem kann die von Marquardsen angegebene Formel zur Berechnung der CO_2 noch Anwendung finden und richtige Resultate liefern, wenn es nur in jedem Falle gelingt, denjenigen Procentsatz der durch die Reagenslösung hindurchgehenden CO_2 zur Absorption zu bringen, für welchen die Formel von Marquardsen berechnet ist. Leitet man Gasblasen durch eine Flüssigkeit hindurch, welche das Gas unter chemischer Bindung zu absorbiren vermag, so wird die Grösse der Absorption bei stets gleicher Höhe und Concentration der Reagenslösung bestimmt durch die Schnelligkeit des Durchtritts und die Grösse der Gasblasen. Da nun Durchtrittsgeschwindigkeit und Blasengrösse bei Benutzung des Apparates vielfach variirt werden können, so waren in Gebrauchsanweisung und in der Marquardsen'schen Arbeit hierüber genaue Angaben nothwendig. Diese sind aber, wie früher gezeigt wurde, ungenau, freilich auch bei genauen Angaben würde es wohl kaum gelingen, in aufeinanderfolgenden Versuchen einen stets gleichen Procentsatz CO_2 zur Absorption zu bringen, da es nicht möglich ist, die beiden auf Blasengrösse und Durchtrittsgeschwindigkeit einwirkenden Factoren, Ausflussgeschwindigkeit des Cylinders und Stellung des langen Röhrchens, auch wenn man dasselbe in jedem Falle möglichst fest gegen den Boden des Reagensglases zu drücken bemüht ist, in allen Versuchen gleich zu gestalten.

Ich habe nun auf Grund der Angabe Marquardsen's: „man regulirt den Luftstrom so, dass nur äusserst kleine Blasen aufsteigen," und der Gebrauchsanweisung, „man regulirt so, dass ganz kleine Blasen aufsteigen," Versuche angestellt, bei denen möglichst kleine Bläschen durchtraten, indem ich die Spitze des capillaren Röhrchens fest gegen den Boden des Reagensglases drückte, dann die Luft eben continuirlich aus der Spitze des Röhrchens austreten liess, und diese Durchtrittsgeschwindigkeit durch Regulation mit Quetschhahn möglichst gleichmässig zu erhalten suchte.

CO_2-Gehalt ‰ nach Rosenthal, berechnet nach der Formel $\frac{0{,}33 \cdot 1000}{V}$. Luftvol. unreducirt.	CO_2-Gehalt ‰ nach Uffelmann, Pettenkofer. Luftvol. reducirt.	Differenz
1) 0,666 ‰	—	—
2) 0,483 ‰	0,452 ‰	0,031 ‰
3) 0,661 ‰	0,464 ‰	0,197 ‰
4) 0,661 ‰	0,432 ‰	0,229 ‰
5) 0,588 ‰	—	—
6) 0,476 ‰.	—	—

Diese und die folgenden Versuche wurden sämmtlich in dem im ersten Stock des hygienischen Instituts gelegenen Praktikantenzimmer angestellt. Dasselbe wurde sonst nicht benutzt und war auch ungeheizt. In demselben betrug der CO_2-Gehalt in 1000 Luft, so oft er nach Uffelmann-Pettenkofer'scher Methode bestimmt wurde, nie mehr als 0,494‰, nie weniger als 0,432‰. Die Schwankung des CO_2-Gehaltes also in Maximo 0,062‰.

Der Kohlensäuregehalt wurde nach der Formel

$$\frac{0{,}33 \cdot 1000}{V}$$

V = Anzahl der durchgesogenen ccm Luft berechnet. Die Gebrauchsanweisung giebt (wohl um die Rechnung abzukürzen) die Formel

$$\frac{0{,}3 \cdot 1000}{V}$$

Bei Benutzung dieser 2ten Formel werden zu niedrige Resultate erhalten. Z. B. berechnet sich der CO_2-Gehalt bei einem Luftverbrauch von 300 nach Formel I = 1,1, nach Formel II = 1,0, Differenz 0,1. Diese Differenz steigt proportional dem CO_2-Gehalte der Luft. Ausserdem ist es, wie auch Marquardsen angiebt, nothwendig, will man die durch die Reagenslösung durchgesogene Luftmenge genau bestimmen, die Luftverdünnung im Messcylinder auszuschalten, indem man die Wasserniveaus der Füllflasche

und des Cylinders in eine Ebene bringt. Es fällt dadurch der Luftverbrauch etwas geringer aus und das Resultat etwas höher. Die Gebrauchsanweisung berücksichtigt dies nicht. Ich fand es bei meinen Versuchen zweckmässig, die Entfärbung der Reagenslösung in der Weise zu beobachten, dass ich von unten her, nicht von oben her, wie Marquardsen und Gebrauchsanweisung angeben, durch die Reagenslösung hindurch blickte, um ein Exspiriren in unmittelbarster Nähe des die Luft ansaugenden Röhrchens zu vermeiden. Unbequem war es dabei, gegen Ende eines Versuches, um nicht zu viel Luft durchzusaugen, sehr oft, etwa von 10 zu 10 ccm, auch den Eintritt der Endreaction prüfen zu müssen; auch war damit das Exspiriren in der Nähe des Apparates kaum zu vermeiden. Um genau sehen zu können, musste durch Zuquetschen des Gummischlauches zwischen Reagensrohr und Ausflusscylinder der Luftstrom jedesmal bei der Prüfung auf kurze Zeit unterbrochen werden.

In anderen Versuchen gestaltete ich dann den Luftdurchtritt möglichst langsam, indem ich die Luft stossweise aus der Spitze des ebenfalls fest gegen den Boden des Reagensglases gedrückten capillaren Röhrchens austreten liess; die Luftblasen wurden dadurch grösser wie in den ersten Versuchen.

	nach Rosenthal	nach Uffelmann-Pettenkofer	Differenz
1.	0,617 ‰	0,432 ‰	0,185 ‰
2.	0,638 ‰	0,432 ‰	0,206 ‰
3.	0,517 ‰	—	—

Drittens wurden Versuche angestellt, bei denen die Luft aus der Spitze des Röhrchens wieder continuirlich austrat, aber durch etwas weiteres Oeffnen des Quetschhahnes reichlicher. In diesem Falle ist ein gleichartiger Luftdurchtritt während der Dauer eines Versuches oder in mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen noch viel schwerer zu erhalten, wie vorher, da man für die Re-

gulation keine Anhaltspunkte hatte, wie in den vorigen beiden Fällen „eben continuirliches und stossweises Austreten der Luft.“

Ich fand so

	nach Rosenthal	nach Uffelmann-Pettenkofer	Differenz
1.	0,476 ‰	0,452 ‰	0,024 ‰
2.	0,312 ‰	0,432 ‰	0,120 ‰

Bei diesen Versuchen wurden die grössten Luftblasen erhalten; ihre Durchtrittsgeschwindigkeit war grösser wie in den vorigen, kleiner wie in den ersten Versuchen. Die grössere Anzahl der gefundenen CO_2-Werthe ist ungenau, die ausreichend richtigen Werthe entsprechen nicht etwa einer bestimmten Versuchsanordnung, sondern fallen theils auf die erste, theils auf die letzte.

Obgleich die Versuche an verschiedenen Tagen angestellt sind, lässt sich aus ihnen schon folgern, dass es nicht gelingt, bei einer und derselben Versuchsanordnung in unmittelbar auf einander folgenden Versuchen einigermassen gleiche Resultate zu finden, da, wie mitgetheilt wurde, im Untersuchungs-Zimmer der CO_2-Gehalt nie Schwankungen von über 0,062 ‰ zeigte.

An ein und demselben Tage angestellte Doppelversuche ergaben:

Kleinste Blasen:

1) 0,483 ‰ CO_2 und 0,661 ‰ CO_2
2) 0,56 ‰ CO_2 und 0,917 ‰ CO_2,

langsamster Durchtritt:

1) 0,617 ‰ CO_2 und 0,638 ‰ CO_2.

Es hängt dies eben damit zusammen, dass die Regulation mit Quetschhahn nur zufällig eine gleichmässige wird, dass, auch wenn man in jedem Falle das Röhrchen möglichst fest gegen den Boden des Reagensglases zu drücken sich bemüht, doch dies nicht in stets gleichmässiger Weise in jedem Falle gelingt.

Da ich bei den mitgetheilten Versuchen zu ausreichenden Resultaten nicht kam, habe ich durch Versuche, in denen

die Ausflussgeschwindigkeit am Cylinder verschieden regulirt wurde, noch zu ermitteln versucht, ob nicht bei einer bestimmten Ausflussgeschwindigkeit richtigere Werthe würden zu erhalten sein.

Ich wählte Ausflussgeschwindigkeiten von ½, 1, 2, 3 Minuten pro 20 ccm und suchte während der Dauer eines Versuches durch Controle mit der Uhr und Regulirung des Luftstromes durch den Quetschhahn, so gut es ging, die Ausflussgeschwindigkeit gleichmässig zu erhalten. Auch bei diesen Versuchen drückte ich das capillare Röhrchen möglichst fest gegen den Boden des Reagensglases, um in allen Versuchen eine wenigstens einigermassen gleiche Stellung desselben zu haben. Weder im Prospecte von Hennig noch in der Dissertation von Marquardsen ist hierüber Bestimmtes angegeben. Es heisst nur bei der Beschreibung des Apparates, dass das Röhrchen bis auf den Boden des Reagensglases herunterreiche. Je nachdem man aber den Gummistopfen mehr oder weniger fest in das Reagensglas eindrückt, presst man das Röhrchen sehr verschieden fest gegen seinen Boden und erzeugt Blasen von verschiedener Grösse beim Durchsaugen der Luft.

Die Versuche wurden theils auf dem Hofe, theils in dem Praktikantenzimmer ausgeführt.

Dauer der Versuche.

Ort.	½ M.	1 M.	2 M.	3 M.
Hof.	—	0,23 ‰	—	—
Praktik.-Zimmer.	—	—	—	0,568 ‰
„	—	—	0,687 ‰	—
„	—	0,568 ‰	—	—
„	0,550 ‰	—	—	—
„	—	—	—	0,647 ‰
„	0,666 ‰	—	0,886 ‰	—
„	—	—	—	0,6 ‰ An dems. Tage. nach Uffelm.-Pettenkofer 0,485 ‰ CO_2
„	—	—	0,578 ‰	—
„	—	0,687 ‰ nach Uffelm.-Pettenk. 0,485 ‰	—	—
„	—		—	—
Hof.	—	—	0,230 ‰	—
„	—	—	—	0,245 ‰

Ferner erhielt ich an einem und demselben Tage im Praktikantenzimmer

	½ M.	1 M.	2 M.	3 M.
1.	0,55 ‰	0,568 ‰	0,687 ‰	0,568 ‰
2.	0,666 ‰	0,767 ‰	0,867 ‰	0,674 ‰.

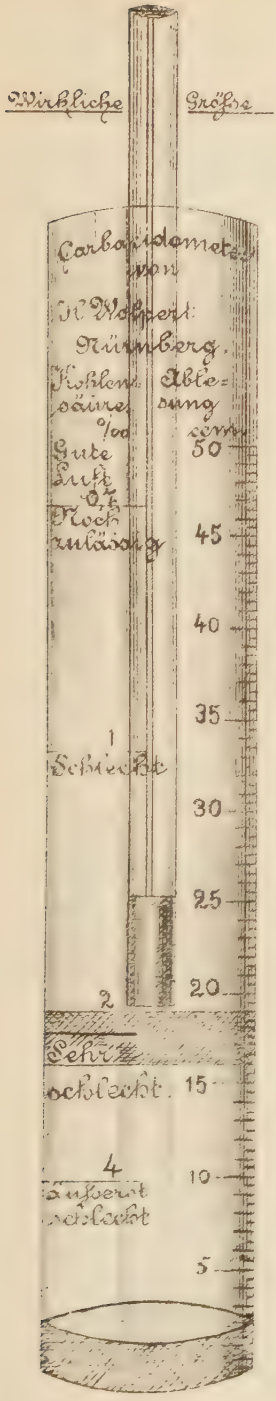
Auch die Resultate dieser Versuche sind unrichtig; zum Theil wird dies sogleich bewiesen durch die Controlversuche, aber auch diejenigen Resultate, für welche kein Controlversuch vorliegt, sind ohne Zweifel zu hoch, da in dem vollständig unbenutzten Zimmer, so oft Herr Professor Uffelmann die Güte hatte, die Luft zu untersuchen, niemals mehr als 0,494 ‰ CO_2 gefunden wurde. Die auf dem Hofe bestimmten CO_2-Werthe sind dagegen sicher zu niedrig, da als untere Grenze des CO_2-Gehaltes der Aussenluft 0,26 ‰ angenommen wird.

Nach Allem vermag ich das Rosenthal'sche Verfahren nicht für ausreichend zu erachten. Ich habe keine genügenden Resultate mit demselben finden können; ich fand die Handhabung des Apparates, so einfach sie auf den ersten Blick erscheint, doch mit mancherlei, zum Theil unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft. Endlich ist der Apparat so gross, dass selbst bei geeigneter Verpackung er nicht viel bequemer als eine Pettenkofer'sche Flasche mit Zubehör fortzuschaffen sein dürfte. Zu ähnlichen ihm nicht befriedigenden Resultaten gelangte mit dem Verfahren von Rosenthal auch Wolpert[1] junior.

Der von Wolpert junior, Dr. med. zu Nürnberg, angegebene Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft besteht:

A) aus einem cylindrischen Glase. Auf demselben ist erstens eine ccm-Scala, welche halbe ccm noch angiebt

[1] Wolpert: Eine neue Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, pag. 12 und folgende.



und bis 50 ccm reicht, aufgravirt, 2tens eine Kohlensäurescala mit den 4 Werthen 0,7 %o, 1,0 %o, 2,0 %o, 4,0 %o, endlich eine Luftreinheitsscala mit den Bezeichnungen gute Luft, einem CO_2-Gehalte — 0,7 %o, „noch zulässig", einem CO_2-Gehalt von 0,7 bis 1,0 %o entsprechend, „schlecht", entsprechend einem CO_2-Gehalt von 1,0 bis 2,0 %o, „sehr schlecht" entsprechend einem CO_2-Gehalte von 2,0 bis 4,0 %o und „äusserst schlecht" für einen CO_2-Gehalt von über 4 %o.

B) Aus einem Kolben mit hohler Führungsstange, in welche ein Streifen Milchglas eingelegt ist.

C) Aus einem Gummikäppchen, zum Verschluss der Kolbenstange während des Schüttelns bestimmt; in dasselbe ist ein Glasstäbchen der besseren Handhabung wegen eingesteckt.

Der Apparat wird vom Mechaniker Ernicke, Berlin, in Holzetui unter Beigabe einer 2 ccm fassenden Pipette mit Gummischlauch und einer Schachtel, welche 4 noch zu beschreibende sogenannte Luftprüfungskapseln enthält, zum Preise von 9 ℳ geliefert.

Als Reagenslösung dient eine wässrige 1/50 % Lösung von Natrium carbonicum crystallisatum, welche durch Phenolphtalein roth gefärbt ist. In den Besitz der Reagenslösung kann man sich auf verschiedene

Weise setzen. Zunächst kann man sich dieselbe in der Apotheke nach einem dem Apparat beigegebenen Recepte bereiten lassen. In demselben ist statt Natrium carbonicum crystallisatum das siccum gewählt, weil bei der Benutzung des crystallisatum man sehr vorsichtig verwitterte Krystalle vermeiden oder dieselben abschaben muss. Da nun Apotheken für genaue Reagenslösungen nicht immer die geeignete Bezugsquelle sind, so benutze man lieber die vom Fabrikanten gelieferten sogenannten Luftprüfungskapseln zur Herstellung des Reagens. Freilich ist man hinsichtlich des Inhaltes der Kapseln auf Genauigkeit des Lieferanten angewiesen, jedoch wird der Praktiker weder Zeit noch Mittel haben, sich die Reagentien selbst genau abzuwägen. Es sind das Gelatinekapseln, welche Phenolphtalein und darunter, durch Watte getrennt, Natrium carbonicum crystallisatum in ausreichenden Mengen enthalten, um 500 ccm Reagenslösung herzustellen. Aus diesen Kapseln bereitet man sich nach Vorschrift der Gebrauchsanweisung sehr leicht die Lösung:

1. Man giesse in eine Halbliterflasche 1 bis 2 Esslöffel voll guten Spiritus.
2. Dann nehme man den Deckel von einer Kapsel und schütte zuerst das gelbliche Pulver, Phenolphtalein, das oben über der Watte liegt, in diesen Spiritus (es löst sich beim Umschwenken schneller darin auf), darnach die Watte selber, welche man leicht mit Hülfe der beiliegenden Nadel herauszieht und zuletzt das unter der Watte befindliche weisse Pulver: $= Na_2CO_3 + 10\ H_2O$.
3. Darauf gebe man soviel in einem Blechgefäss eben zum Sieden gebrachtes und wieder abgekühltes Wasser zu, als an einem halben Liter noch fehlt und die Lösung ist nach einigen Minuten fertig, sobald sich das weisse Pulver gelöst hat.

Eine Untersuchung auf CO_2 wird nun unter gewöhn-

lichen Verhältnissen, nicht unter 0,7 ‰ CO_2, nicht über 4 ‰ CO_2, in folgender Weise vorgenommen. Man füllt die Pipette, welche mit dem Apparate geliefert wird, mit der rothen Versuchslösung bis zur Marke 2 ccm, indem man sie bis zu dieser Marke eintaucht und dann den Gummischlauch comprimirt, und lässt nun in den Cylinder auslaufen. (Hat man nur noch wenig Reagenslösung und kann die Pipette nicht bis zur Marke 2 ccm eintauchen, so füllt man sie durch aufsteigendes Zusammenpressen des Schlauches abwechselnd zwischen Daumen und Zeigefinger der einen und der andern Hand.)

Dann wird der Kolben in dem Cylinderglase auf die Flüssigkeit hinuntergeschoben, bis diese in der hohlen Führungsstange aufsteigt, wobei sie sich gegen das Milchglas gut abzeichnet.

Die eigentliche Luftprüfung, die nun damit auch in einem anderen Raume ausgeführt werden kann, geschieht in folgender Weise. Man zieht den Kolben unter nachfolgendem Schütteln von 1 Minute absatzweise höher, bis die Versuchslösung wasserhell geworden ist. Während des Schüttelns wird die Gummikappe auf die Kolbenstange aufgesetzt, um ein Herausspritzen der Reagenslösung zu vermeiden. Will man sich nur über den Luftreinheitsgrad orientiren, so zieht man von „äusserst schlecht“ auf „sehr schlecht“ u. s. w., bis Entfärbung eingetreten ist. Will man den CO_2-Gehalt genauer bestimmen, so zieht man nach dem Schütteln den Stempel immer nur wenig höher; ist die Lösung bereits blass, nur 1 ccm oder ½ ccm, um ganz genau zu verfahren.

Der CO_2-Gehalt berechnet sich dann nach der Formel:

$$V = \frac{31{,}31}{\text{der Anzahl der bis zur Entfärbung zugeführten ccm Luft.}}$$

Bei einer ganz exacten Bestimmung ist die Anzahl der verbrauchten ccm Luft auf 0° und 760 mm Hg-Druck zu reduciren. Zu diesem Zwecke hat Wolpert Tabellen berechnet, welche angeben, mit welcher Zahl = f =

Barothermometrischer Reductionsfactor man das zugeführte Luftvolum zu multipliciren hat, um sein Vol. bei 0° und 760 mm Hg-Druck zu finden. Dieselben finden sich in Wolpert: „Wissenschaftliche Erläuterung einer neuen Luftprüfungsmethode“ und Wolpert: „Eine einfache Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure.“ Diese Abhandlungen enthalten auch Tabellen und Diagramme, welche dazu dienen sollen, bei bekanntem Luftverbrauch am Cylinder sogleich den CO_2-Gehalt ablesen zu können, ohne erst die Division ausführen zu müssen.

Die dem Apparate beigegebene Gebrauchs-Anweisung ist meiner Ansicht nach in einigen Punkten nicht ganz ausreichend. Es heisst in derselben: Nach Einfüllen der Reagenslösung soll der Kolben auf dieselbe heruntergeschoben werden, bis Flüssigkeit in die hohle Führungsstange aufsteigt. Es hat mir hierbei niemals gelingen wollen, alle Luft aus dem Cylinder zu verdrängen; man behält also in dem Cylinder Luft aus demjenigen Raume, in welchem die Reagenslösung eingefüllt wurde. Führt man nun eine Luftuntersuchung in einem anderen Raume aus, so stammt nicht alle der Reagenslösung zugeführte Luft aus diesem Raume. Es sollte daher das Einfüllen der Reagenslösung am Orte der Luftuntersuchung geschehen, will man ganz genaue Resultate erhalten. Ich kann demnach auch die Behauptung Wolpert's: es gelinge, mit dem Stempel alle Luft aus dem Cylinder zu verdrängen, nicht bestätigen.

Nach Gebrauchsanweisung soll nach jedem Kolbenzug mindestens eine Minute geschüttelt werden; diese Zeit ist, wie Wolpert selbst[1] angiebt, gegen Schluss der Untersuchung nicht ausreichend: „Gegen Schluss einer Untersuchung bei bereits blasser Lösung muss man vor einer neuen Einstellung nicht nur länger, 2 bis 3 mal 1 Minute (2 mal 1 Minute bei viel CO_2 in der untersuchten Luft, 3 mal

[1] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, Seite 29.

bei geringem CO_2-Gehalt), sondern auch kräftig schütteln; zu Anfang ist beides nicht erforderlich, da keine Luft verloren geht."

Es soll durch das längere und kräftige Schütteln gegen Ende des Versuches eine möglichst grosse Absorption der CO_2 erreicht werden, ehe der Versuch abgeschlossen wird. Zu Anfang ist es nicht gerade nöthig, dass alle absorbirbare CO_2 auch bereits absorbirt wird, da ja die einmal zugeführte Luft nicht entweichen kann, also dem späteren stärkeren und längeren Schütteln noch mit unterliegt. Dass man nach Schütteln von 1 Minute durch Fortsetzen des Schüttelns die Farbe noch mehr zum Verschwinden bringen kann, kann ich bestätigen; ebenso, dass ich bei längerem Schütteln als 3 Minuten keinen Effect mehr bemerken konnte, dagegen sehe ich nicht ein, warum bei hohem CO_2-Gehalte nur 2 Minuten geschüttelt werden soll, da doch während des Schüttelns der CO_2-Gehalt bald geringer wird.

Ferner enthält die Gebrauchsanweisung keine Angabe über die Intensität des Schüttelns; genaueres findet sich an derselben Stelle in der Wolpert'schen Arbeit: „Unter kräftigem Schütteln sei verstanden, so zu schütteln, dass die Reagenslösung schaumig wird."

Ich will endlich noch bemerken, dass man nicht etwa, um den Kolben im Cylinder recht leicht verschieblich zu machen, denselben mit etwas Oel einfetten darf; beim Schütteln emulgirt sich die alkalische Reagenslösung mit dem freie Fettsäure enthaltenden Oel, wird undurchsichtig und, wenn Entfärbung eingetreten ist, weiss. Die Entfärbung selbst aber tritt in Folge der Gegenwart freier Säure natürlich zu früh ein.

Das Verfahren Wolpert's beruht wiederum auf demselben Princip wie das Lunge'sche oder das Verfahren von Rosenthal; eine bestimmte Menge roth gefärbter Reagenslösung wird durch allmähliche Luftzufuhr bis zur Entfärbung titrirt und der CO_2-Gehalt aus dem am Cylinder ablesbaren Luft-

verbrauch berechnet, übertrifft aber beide Verfahren in vieler Beziehung. Da die Theilung des Cylinders bis auf halbe ccm genau ist, also auf Viertel ccm noch eingestellt werden kann, so kann bei genauem Arbeiten der Reagenslösung nicht leicht viel mehr Luft, als zum Eintreten der Endreaction nöthig ist, zugeführt werden. Bei einer jedesmaligen Luftzufuhr von z. B. $^1/_2$ ccm wird man höchstens Theile eines halben ccm zuviel zuführen können.

Zweitens gestattet die Theilung des Cylinders bis auf halbe ccm und die Möglichkeit viertel ccm zu schätzen, eine sehr genaue Ablesung des verbrauchten Luftvolums.

Endlich ist die möglichst grosse und eine procentisch stets gleiche CO_2-Absorption aus der zugeführten Luft garantirt. Es wird nämlich die Reagenslösung übereinstimmend mit dem Lunge'schen Verfahren, aber im Gegensatz zu dem Verfahren Rosenthals, durch Schütteln in innigster Weise mit der CO_2haltigen Luft gemischt und im Gegensatz zu beiden Verfahren diese Luft bis zum Eintritt der Endreation gemeinsam mit der neu zugeführten immer wieder mit der Reagenslösung durch Schütteln in Berührung gebracht. Bei dem Lunge'schen Verfahren wurde die über der Reagenslösung befindliche Luft durch die nächste Ballonentleerung jedesmal entfernt, bei dem Rosenthal'schen Apparate sammelte sie sich im Ausflusscylinder an.

Als Reagenslösung verwendet Wolpert eine $^1/_{50}$ % Lösung von Natrium carbonicum crystallisatum ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O$). Eine so dünne Sodalösung ist aus folgendem Grunde zweckmässig. Wählt man die Sodalösung concentrirter, so ist zur Entfärbung von 2 ccm derselben bei gleichem CO_2-Gehalte viel mehr Luft als vorher nöthig, man bedarf also eines grösseren Cylinders für niedere CO_2-Gehalte. Es sei z. B. die Sodalösung von doppelter Stärke, $^1/_{25}$ % und der CO_2-Gehalt 0,7 ‰, dann würden zur Entfärbung von 2 ccm Reagenslösung statt 46,7 ccm 93,4 ccm Luft nöthig sein. Mit 2 ccm Reagens-

lösung mehr wie 50 ccm Luft durch Schütteln von 3 Minuten in ausreichende Berührung zu bringen, ist aber schwierig und wird bei grösseren Luftmengen wohl unmöglich.

Wolpert giebt dem Natrium carbonicum crystallisatum vor dem Natrium carbonicum siccum wohl mit Recht den Vorzug: „Dasselbe ist leichter richtig abzuwagen und etwaige Wägefehler fallen wegen des höheren Aequivalentgewichtes weniger ins Gewicht." Es kann nämlich das frisch geglühte Natrium carbonicum siccum, solches kommt natürlich nur in Frage, während des Wagens Feuchtigkeit anziehen; dasselbe ist ein feinmehliges Pulver und bei dem unvermeidlichen Stäuben kaum ohne Verlust in die Flasche zu bringen.

Ist die Lösung $^1/_{10}$ $^n/_{10}$, so kommen auf $^1/_2$ Liter Lösung 100 mgr Natrium carbonicum crystallisatum, die aequivalente Menge Natrium carbonicum siccum beträgt dagegen nur 37,08 mgr. Derselbe Wägefehler oder ein Verlust beim Hineinbringen in die Flasche ist also von viel grösserer Bedeutung. Es dürfen natürlich nur unverwitterte Krystalle von Soda crystallisata benutzt werden und muss das Abwägen in so feuchter Luft (60 % relative Feuchtigkeit nach Wolpert) vorgenommen werden, dass kein Verwittern der Krystalle während desselben eintritt.

Die Menge des Phenolphtalein ist von Wolpert nicht beliebig gewählt worden, sondern eine Menge, welche 100 mgr krystallisirter Soda grade in Bicarbonat unter Bildung von Phenolphtaleinnatrium umwandelt.

Diese Menge berechnet sich aus der Gleichung:

$$2\,(Na_2CO_3 + 10\,H_2O) + C_{20}H_{12}O_2\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} =$$

$$2\,NaHCO_3 + 20\,H_2O + C_{20}H_{12}O_2\begin{matrix}NaO\\NaO.\end{matrix}$$

Es setzen sich um 570,56 Theile Soda mit 317,24 Phenolphtalein; 100 mgr Soda crystallisata entsprechen daher 55,57 Phenolphtalein, nach Wolpert's Berechnung 55,55.

Beruht die Rothfärbung auf Bildung von Phenolphtaleinnatrium, so muss auf diese Weise maximale Färbung erreicht werden, weniger Phenolphtalein giebt eine blassere Färbung, mehr ist Verschwendung.

Das zur Herstellung der Reagenslösung benutzte destillirte Wasser soll vor seiner Benutzung aufgekocht werden, damit etwa absorbirte CO_2 entweicht. Das Aufkochen darf nicht in Gefässen geschehen, welche an das Wasser Alkali abgeben. Bekannt ist dies von gläsernen Gefässen; auch von emaillirten Gefässen kann ich eine solche Abgabe nach längerem Kochen bestätigen. Wolpert empfiehlt daher Gefässe von Weissblech, die, wie ich bestätigen kann, auch bei längerem Kochen kein Alkali abgeben. Ich selbst benutzte allerdings einen emaillirten Topf, welcher aber, nachdem mehrfach Wasser in ihm gekocht war, beim einfachen Aufsieden sicher kein Alkali mehr abgab. Es wurde ausserdem jedesmal das aufgekochte Wasser auf Reaction mit Phenolphtalein geprüft, ehe es zur Verwendung kam.

Wolpert giebt den Rath, auch in solchen Gefässen, welche selbst bei längerem Kochen sicher kein Alkali abgeben, das Wasser nur aufzusieden, weil er feststellen konnte, dass zuweilen in ihnen Aqua dest. bei längerem Kochen alkalisch wurde. Will man ganz genau verfahren, so wird es auch nöthig sein, den zur Herstellung des Reagens verwendeten Alkohol zu erwärmen. In dem von Wolpert für den Apotheker aufgestellten Recept ist dies vorgeschrieben, in der Gebrauchsanweisung der Luftprüfungskapseln dagegen nicht, hier heisst es nur: „Man giesse in eine Halbliterflasche 1 bis 2 Esslöffel voll guten Spiritus.“ Die Reagenslösung soll im Dunkeln und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, damit sie sich am Licht nicht verfärbt und um ein continuirliches Eindringen und Absorbirtwerden von CO_2 zu vermeiden. Beides habe auch ich leicht nachweisen können; in luftdicht verschlossener Flasche entfärbte sich am Lichte

die Reagenslösung, ebenso in schlecht verschlossener im Dunkeln aufbewahrt. Es wird deshalb auch zweckmässig sein, die Flasche möglichst wenig und kurz zu öffnen, sowie die zu einer Bestimmung nöthige Menge Lösung ihr in einem CO_2armen Raume zu entnehmen. Man wird dann freilich von der CO_2armen Luft, wie oben gezeigt, eine kleine Blase im Reagenscylinder behalten, dieselbe kann aber keinen nennenswerthen Fehler bedingen. Trotz aller dieser Cautelen muss selbstverständlich die Reagenslösung allmählich verderben, da bei jedem Oeffnen der Flasche CO_2haltige Luft in sie eindringt, um so rascher, je häufiger man die Flasche öffnet. Wie lange eine Reagenslösung brauchbar sein wird, lässt sich natürlich nicht wissen, dagegen hat Wolpert eine titrimetrische Controlmethode angegeben, ob eine Reagenslösung noch brauchbar sei: „es müssen 2 ccm der Reagenslösung im Cylinder auf 18 ccm mit abgekühltem, destillirten Wasser ergänzt, eben noch deutlich roth bleiben, dabei giesse man das Verdünnungsmittel vorsichtig in den schräg gehaltenen Cylinder, bleibe mit Mund und Nase dessen Oeffnung möglichst ferne und nehme die Probe in möglichst CO_2-freier Luft vor.“ Dieser Angabe füge ich hinzu, dass man sich wohl am besten unter Benutzung frisch bereiteter Lösung den Grad des Rothseins merkt. Ist das Reagens verdorben, so muss man neues bereiten, denn das alte nach Wolpert's Methode durch Kochen zu regeneriren, wird doch nicht angehen[1]. Frisch bereitetes Reagens enthält Natriumphenolphtaleinat und Bicarbonat, letzteres wohl zum Theil dissociirt. Bei der Entfärbung wird dem Phtaleinat Natrium unter Bildung von Bicarbonat durch CO_2 entzogen. Kocht man eine mehr oder weniger entfärbte Reagenslösung längere Zeit, so wird nicht nur so viel Bicarbonat in Carbonat und CO_2, welche entweicht, zerfallen, wie nöthig ist, das Phtaleinat zu reconstruiren, sondern

[1] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf CO_2 pag. 46.

alles überhaupt vorhandene Bicarbonat wird zerfallen. Die durch Kochen regenerirte Reagenslösung enthält neben Phtaleinat kein Bicarbonat, nur Carbonat, und zwar reichlicher, wie eine frisch bereitete. Sie wird sich verhalten wie eine frisch bereitete, aber gekochte Reagenslösung, deren Bicarbonat dann auch in Carbonat übergegangen sein wird.

Der Vorgang der Entfärbung vollzieht sich nun nach Wolpert unter dem Einflusse der CO_2 in der nämlichen Weise, wie es bei dem Rosenthal'schen Verfahren bereits besprochen wurde, also durch Rückbildung des Phenolphtalein aus dem Phenolphtaleinnatrium und Bildung von Natriumbicarbonat. Aus dort schon besprochenen Gründen lässt Wolpert ebenfalls das Phenolphtalein ganz aus der Betrachtung heraus und setzt die zur Entfärbung nöthige Menge CO_2 gleich derjenigen, welche alles Natrium carbonicum crystallisatum in Bicarbonat umwandelt. Diese Menge berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$(Na_2CO_3 + 10\ H_2O) + CO_2 = 2\ NaHCO_3 + 9\ H_2O.$$

1 Molekül Soda + 1 Molekül CO_2 liefern demnach 2 Moleküle Natrium bicarbonicum + 9 Moleküle Wasser. Das Aequivalentgewicht der krystallisirten Soda ist = 142,715, der CO_2 = 21,945; es entsprechen also 142,715 Soda crystallisata 21,945 CO_2 oder 142,715 mgr Soda nehmen unter Bildung von Bicarbonat 21,945 mg CO_2 auf:

$$1 \text{ mgr Soda} = \frac{21{,}945}{142{,}715} CO_2 = 0{,}153768 \text{ mgr } CO_2.$$

0,1 „ „ = 0,0153768 mgr CO_2.
0,4 „ „ = 0,0615072 „ „
0,4 „ „ sind in 2 ccm Reagenslösung enthalten.

1 mgr CO_2 = 0,509 ccm bei 0° und 760 mm Hgdruck für die mittlere geographische Breite von 45° nach Wolpert, nach Uffelmann's Handbuch der Hygiene, Flügge's hygienische Untersuchungsmethoden = 0,508 ccm bei 0° und 750 mm Hgdruck (mit Berücksichtigung anderer Breite?)

$$0{,}0615072 \text{ mgr } CO_2 = \frac{615072 \,.\, 0{,}509}{10000000} \text{ ccm } CO_2$$

bei 0^0 und 760 mm = 0,0313071648 ccm CO_2; setzt man 1 mgr CO_2 zu 0,508 ccm = 0,312456576 ccm CO_2.

Also enthalten die in jedem Falle zur Entfärbung gebrauchten a ccm Luft 0,0313071648 ccm CO_2.

$$a \text{ ccm} = 0{,}03130716 \text{ ccm } CO_2$$

$$1 \text{ „} = \frac{0{,}03130716}{a} \text{ „ „}$$

$$1000 \text{ „} = \frac{31{,}30716}{a} \text{ „ „}$$

Nach dieser Formel, abgekürzt $\frac{31{,}31}{a}$, berechnet sich in jedem Falle der CO_2-Gehalt der Luft, wobei man, will man ganz exact verfahren, natürlich a = bis zur Entfärbung zugeführtes Luftvolum auf 0^0 und 760 mm Hgdruck wird reduciren müssen. Die zur Entfärbung der Reagenslösung nöthige Menge CO_2 ist in dieser Formel nach chemischen Aequivalenten berechnet; es muss dies als ein Vortheil angesehen werden, wenn wirklich nicht mehr CO_2, als die Berechnung ergiebt, zur Entfärbung nothwendig ist. Wird nämlich die zur Entfärbung nöthige CO_2-Menge empirisch gefunden, d. h. aus Bestimmungen des CO_2-Gehaltes der Luft nach einer einwandfreien Methode und dem zur Entfärbung verbrauchten Luftvolum berechnet, so können bei der Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft doch immer zufällige Fehler vorkommen, ebenso bei der Bestimmung des Eintrittes der Endreaction und der Ablesung des Luftvolums, welches die Entfärbung bewirkte, so dass im einzelnen Fall keine richtige, in mehreren keine genau übereinstimmende Menge CO_2 als zur Entfärbung nöthig gefunden wird.

Eine totale CO_2-Absorption aus der mit der Reagenslösung geschüttelten Luft ist auch hier unmöglich. Soll sich die Reagenslösung total entfärben, so muss die über derselben befindliche Luft eine CO_2-Menge enthalten,

deren Partiardruck genügt, so viel CO_2 in der Reagenslösung absorbirt zu erhalten, als ausreicht, das Bicarbonat derselben an der Dissociation zu hindern.

Dies zur Entfärbung nöthige Plus von Kohlensäure muss proportional dem Luftverbrauch am Cylinder grösser werden; beträgt es bei einem Verbrauch von 25 ccm Luft z. B. x ccm CO_2, so werden bei 50 ccm Luftverbrauch zur Erzeugung des gleichen Partiardruckes der Kohlensäure 2 x ccm CO_2 nöthig sein, es wird also proportional dem Luftverbrauch am Cylinder zuviel Luft zugeführt. Ferner muss die überschüssige Luftzufuhr um so grösser werden, je ärmer an Kohlensäure die untersuchte Luft ist, denn die zur Erzeugung des nothwendigen Partiardruckes überschüssig zuzuführende CO_2-Menge ist dann erst in einer grösseren Luftmenge enthalten. Endlich wird dieser Fehler ceteris paribus mit der Concentration der Reagenslösung steigen müssen.

Auch mit Hülfe des Wolpert'schen Verfahrens ist demnach meiner Meinung nach eine Totalabsorption der CO_2 nicht zu erreichen, die Reagenslösung absorbirt nur einen Procentsatz der ihr zugeführten Kohlensäure. Ob hierdurch wirklich ein grösserer Fehler der Resultate bedingt werden würde, liess sich zunächst nicht erkennen, da ich die CO_2-Menge, welche zum Bestehenbleiben des Natrium bicarbonicum in einer Lösung von vorliegender Concentration in der überstehenden Luft bei verschiedenen Temperaturen anwesend sein muss, nicht ermitteln konnte.

Es erschien mir daher anfangs zweckmässig, kein Reagens zu verwenden, welches durch die zugeführte CO_2 in Bicarbonat übergeführt wird, sondern etwa Baryt- oder Kalkwasser. Jedoch hat Wolpert selbst[1] begründete Bedenken speciell gegen das Kalkwasser erhoben, die aber wohl auch für das Barytwasser gelten. Erstlich würden Nieder-

[1] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf CO_2, pag. 37 und 38.

schläge von $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ entstehen, also Trübung der Reagenslösung und Beschmutzung des Cylinders; zweitens sind beide Körper etwas löslich und bedingen ein bis zu einem gewissen Grade immer wieder auftretendes Nachröthen, endlich konnte Wolpert aus den verschiedensten Apotheken kein Kalkwasser von richtigem oder nur gleichem Titer erhalten.

Die zur Berechnung des CO_2-Gehaltes in 1000 Luft von Wolpert angegebene Formel ist weiter nur dann richtig, wenn, wie derselbe bestimmt[1] angiebt, reines Bicarbonat, wie die Bicarbonate oder sogenannten sauren kohlensauren Alkalien überhaupt, beim Phenolphtalein keine Rothfärbung bewirkt, sie kann aber natürlich praktisch noch verwendbar bleiben, wenn die in 2 ccm Reagenslösung entstehende Menge von Bicarbonat eine für das Auge wahrnehmbare Rothfärbung nicht bewirkt. Bei der Besprechung des Rosenthal'schen Verfahrens wurde über die Wirkung der Bicarbonate auf Lösungen von Phenolphtalein bereits berichtet; ich habe nur noch folgendes hinzuzufügen: Ich löste dieselbe Menge Phenolphtalein, welche in einer Luftprüfungskapsel enthalten ist, in 20 ccm Alkohol absolut in einer Flasche, brachte dann so viel käufliches Natrium bicarbonicum, als Natrium bicarbonicum aus 100 mgr Natrium carbonicum entsteht, ein anderes Mal eine äquivalente Menge von Kalium bicarbonicum in die Flasche und gab dann soviel Wasser zu, als an $^1/_2$ Liter noch fehlte. Diese Lösung, in den Reagenscylinder gebracht, erschien in der der Weite des Cylinders entsprechenden Schichtdicke dem Auge nicht röthlich.

Eine weitere Fehlerquelle des Verfahrens muss in der Verwendung einer so geringen Menge von Reagenslösung liegen. Es ist bekannt, dass schwach gefärbte Flüssigkeiten in dünner Schicht dem Auge bereits farblos erscheinen können, während in dickerer Schicht die Farbe

[1] Wolpert: Eine einfache Luftprüfungsmethode auf CO_2, pag. 7.

noch deutlich wahrnehmbar ist. Es muss hierdurch das Resultat etwas zu hoch werden.

Da, wie oben auseinandergesetzt, der Reagenslösung mehr CO_2 zugeführt werden muss, als die Berechnung ergiebt, wodurch das Resultat zu niedrig wird, so scheint es mir nicht einmal zweckmässig, diesen Fehler in der von Wolpert angegebenen Weise zu corrigiren[1].

Die Reagenslösung wird in 2 ccm thatsächlich nur dann wirklich die der Berechnung zu Grunde liegende Menge von 0,4 mgr Natrium carbonicum crystallisatum enthalten, wenn sie dieselbe Temperatur hat, wie zur Zeit ihrer Herstellung; je nachdem das Volum der Reagenslösung durch Temperatureinflüsse sich ändert, enthalten 2 ccm mehr oder weniger. Man würde zum Schaden der Handlichkeit diesen kleinen Fehler durch Bereitung von ½ kgr Lösung vermeiden können, in welchem Falle dann zu jeder Luftuntersuchung 2 gr abzuwägen sein würden. Da jedoch sich 1 ccm Wasser durch ein Erwärmen von 4° auf 40° nur um 0,00769 ccm ausdehnt (vom beigemischten Alkohol, der sich noch weniger ausdehnt, sehe ich ab), also 500 ccm um 3,845, so wird ein hierdurch veranlasster Fehler nicht viel zu bedeuten haben. Wäre nämlich die Lösung bei 4° hergestellt, und enthielten also 2 ccm 0,4 mgr Soda, so würden bei 40° 2 ccm 0,3969 mg Soda enthalten.

Bei Benutzung von 2 ccm Reagens ist die Verwendung des Apparates eine begrenzte. Da die ccm-Scala nur bis 50 ccm reicht, so ist als niedrigster CO_2-Gehalt noch zu bestimmen $\frac{31.3071}{48,0} = 0{,}6522$ CO_2 ‰, als höchster nicht gut mehr als 4 ‰, obgleich die ccm-Scala noch weiter nach unten reicht.

Es ist nämlich nach Wolpert zweckmässig, zur Entfärbung der Reagenslösung möglichst viel ccm Luft zu

[1] Wolpert: Wissenschaftliche Erläuterungen einer neuen Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure, pag. 8.

verbrauchen. Der einzelne ccm wirkt dann um so weniger bestimmend auf die Grösse des Resultates ein und nimmt man den Eintritt der Endreaction einmal etwas zu früh oder zu spät an, so ist der resultirende Fehler dementsprechend geringer, z. B. 2 ccm Reagens, 1 ‰ CO_2 Luftverbrauch (falsch abgelesen) 32,31, berechneter CO_2-Gehalt $\frac{31{,}31}{32{,}31} = 0{,}969$ ‰. Fehler beträgt 0,031 ‰. 1 ccm Reagens, 1 ‰ CO_2 Luftverbrauch falsch abgelesen 16,655 statt 15,655, berechnete CO_2 ‰ $= \frac{31{,}31}{2 \,.\, 16{,}655} =$ 0,939 ‰. Fehler beträgt 0,061 ‰. Man wird aber Theile eines ccm, auch bei genauestem Arbeiten mit einer jedesmaligen Luftzufuhr von nur ¼ ccm gegen Ende der Untersuchung, in allen den Fällen unvermeidlich der Reagenslösung zu viel zuführen, in welcher die bis zum Eintritt der Endreaction noch zuzuführende Luftmenge weniger als ¼ ccm beträgt.

Es lässt sich jedoch das Verfahren auch bei höherem und geringerem CO_2-Gehalte benutzen. Für geringeren CO_2-Gehalt benutzt man 1 ccm Reagenslösung, welchem man zweckmässig 1 ccm abgekochtes destillirtes Wasser mit der Pipette zufügt oder man bereitet sich eine Lösung von halber Stärke; man löst 1 Kapsel in 1000 ccm Wasser. Es ist zweckmässig, wiederum 2 ccm zu nehmen, weil man 1 ccm mit einem grösseren Luftvolum, z. B. 40 ccm, nicht gut mehr durch Schütteln von 2 bis 3 Minuten Dauer in genügende Berührung bringen kann.

Die Formel zur Berechnung der CO_2 lautet natürlich bei Benutzung dieser Lösung: $\frac{31{,}31 \ (3071)}{2 \text{ a ccm Luft}} = CO_2$ ‰.

Auf diese Weise kann man einen CO_2-Gehalt von 0,326 ‰ noch bestimmen. Ist der CO_2-Gehalt noch niedriger, so verwendet man eine Lösung, welche auf 2 ccm nur den dritten Theil Soda enthält. Man verdünnt etwa 2 ccm Reagens mit 4 ccm abgekochten Wassers und

benutzt davon 2 ccm oder löst eine Kapsel in 1500 ccm Wasser.

Mit dieser Lösung gelingt es dann noch einen CO_2-Gehalt von 0,217 ‰ nachzuweisen.

Bei einem CO_2-Gehalt von mehr als 4 ‰ nimmt man statt 2 ccm Reagens 3, 4, 5 bis 10 ccm. Man würde im letzten Falle bis 5.4 ‰ = 20,0 ‰ nachweisen können.

Mehr Reagenslösung zu nehmen, geht nach Wolpert nicht gut an, weil wiederum dann ein Schütteln in der vorgeschriebenen Weise nicht ausreicht, da die Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Cylinderluft, wie man zugeben muss, nicht proportional der Menge des Reagens wachsen wird.

Es ist andererseits möglich, auch in diesen Fällen nur 2 ccm Reagens zu benutzen und die Lösung concentrirter zu nehmen.

Ehe ich über die von mir mit dem Apparate angestellten Luftuntersuchungen berichte, will ich jedoch noch mittheilen, dass die beiden vom Fabrikanten gelieferten Apparate nicht ganz fehlerfrei waren.

Die Reagenscylinder waren nicht genau cylindrisch.

Der zuerst übersandte war oben weiter wie unten. Sobald nun der Kolben bei einer Luftprüfung in den oberen Theil des Cylinders emporgezogen wurde, schloss er nicht mehr vollständig ab und es wurde beim Schütteln Reagens neben dem Kolben vorbeigetrieben.

Ein zweiter Cylinder zeigte ein gerade umgekehrtes Verhalten. Er war unten zu weit, oben aber so eng, dass der Kolben nur mit vieler Mühe in ihn hineingebracht werden konnte und er schliesslich dabei zerbrach. Wurde bei Benutzung dieses Cylinders der Kolben auf die Flüssigkeit hinuntergeschoben, bis die Reagenslösung in die Kolbenstange aufzusteigen begann, so trat jedesmal neben dem Kolben Flüssigkeit vorbei, so dass bei Benutzung dieses Cylinders die Luft erst recht nicht durch Herunterschieben des Kolbens sämmtlich

ausgetrieben werden konnte. Beim Schütteln schloss natürlich der Kolben im unteren Theil des Cylinders ebenfalls nicht. Dieser Mangel trat, wohl in Folge der Zusammenziehung des um den Kolben des besseren Abschlusses wegen gelegten Gummiringes, besonders hervor, wenn die Apparate längere Zeit in einem kalten Raume gestanden hatten.

Beim Aufsetzen des Käppchens auf die Kolbenstange entwich die in ihm enthaltene Luft, so lange der Kolben den Cylinder noch nicht gegen die Reagenslösung abschloss, statt nach aussen, neben der Kolbenstange vorbei in den Cylinder, während Luft aus demselben neben dem Kolben vorbei in den oberen Theil des Cylinders getrieben wurde. Es liess sich dieser Vorgang leicht nachweisen. Wenn ich beim Aufschieben des Käppchens den Cylinder etwas schief hielt, so dass die Reagenslösung an den Kolben heranreichte, so trat Reagens neben dem Kolben vorbei. Umgekehrt wird natürlich beim Abziehen des Käppchens aus dem Cylinder Luft angesogen werden können. Ich zweifle nicht, dass auch bei dem ersten Cylinder, sobald der Kolben nicht mehr genau schliesst, derselbe Vorgang statt hat. Ich glaube weiter, dass beim Aufsetzen des Gummikäppchens auch dann noch, wenn bereits beim Schütteln keine Flüssigkeit mehr neben dem Kolben vorbeigetrieben wird, Luft in den unteren Theil des Cylinders hineingetrieben resp. beim Abziehen herausgesogen wird, sei es nun, dass doch noch Luft neben dem Stempel entweicht oder im Cylinder eine gewisse Compression erfährt. Jedenfalls sah ich oft, dass ein in der Durchbohrung der Kolbenstange befindliches Flüssigkeitströpfchen beim Aufschieben der Kappe nach unten entwich, beim Abziehen nach oben austrat.

Man kann diesen Uebelstand nicht etwa durch weitere Gummikappen vermeiden, da solche beim Schütteln in das Zimmer geschleudert werden, vielleicht aber zweckmässig in folgender Weise. Es wird in die Kappe unmittelbar

unter dem in sie hineingesteckten Glasstäbchen ein kleines Loch geschnitten; beim Aufschieben entweicht nun die Luft durch diesen Spalt, beim Abziehen tritt sie in ihn hinein. Während des Schüttelns wird ein hinreichend weites Stück Gummischlauch über diese Stelle gezogen, damit beim Schütteln aus der Oeffnung kein Reagens herausdringt.

Der auch dann noch unzureichende Abschluss des Cylinders durch den Stempel, wenn beim Schütteln keine Flüssigkeit mehr vorbeigetrieben wurde, geht noch aus Folgendem hervor. Ich beschickte den zweiten Cylinder mit 3 ccm Reagens, schob den Stempel bis auf Marke 25 ccm ein, verschloss mit Gummikappe und stellte ihn im Laboratorium des Instituts im Dunkeln auf. Am andern Morgen war die Lösung vollständig entfärbt. Da das Einfüllen der Reagenslösung und das Einschieben des Stempels in einer Luft von 0.432 ‰ CO_2 geschah, so kann die im Cylinder zurückgebliebene Luft die Entfärbung nicht allein bewirkt haben, es muss noch nachträglich CO_2 in ihn eingedrungen sein. Es ist wohl nicht unmöglich, dass auf diese Weise auch während einer Bestimmung CO_2 in den Cylinder eindringt, sicher aber kann man einen solchen Cylinder nicht an einem Orte mit Luft füllen, wie Wolpert angiebt, und dann später zu Hause die Luft untersuchen; es wird bis dahin die Zusammensetzung sich längst geändert haben können.

Bei meinen Luftuntersuchungen habe ich beide Cylinder benutzt, für geringeren CO_2-Gehalt den zweiten, welcher im oberen Theile, für höheren den ersten, welcher in der unteren Hälfte durch den Stempel abgeschlossen wurde. Die Luftuntersuchungen sind angestellt:

1. im Praktikantenzimmer des hygienischen Instituts, welches zur Zeit meiner Versuche nicht benutzt wurde,
2. im Laboratorium,
3. auf dem Institutshofe.

Als Controlverfahren diente die Uffelmann'sche Modification der Pettenkofer'schen Methode. Herr Professor

Uffelmann hatte die Güte, die entsprechenden CO_2-Bestimmungen nach derselben vorzunehmen.

Vergleichstabelle der nach Uffelmann-Pettenkofer'scher Methode und nach Wolpert's Verfahren gewonnenen Resultate.

Datum	Ort	CO_2 ‰ Uffelmann-Pettenkofer	CO_2 nach Wolpert		Differenz
			Luftvol. nicht reducirt	reducirt	
1892					
20. 2	Praktik.-Zimmer	0,494	0,505	—	0,011
22. 2	„	0,485	0,521	—	0,036
23. 2	„	0,491	0,521	—	0,030
24. 2	Hof	0,277	0,284	—	0,007
26. 2	„	—	0,279	—	—
4. 3	Praktik.-Zimmer	0,432	0,423	—	0,009
7. 3	Hof	0,323	0,234	—	0,089
8. 3	Praktik.-Zimmer	0,452	0,474	—	0,022
14. 3	Laborat.	1,05	1,09	—	0,04
4. 4	Praktik.-Zimmer	0,457	—	0,464	0,007
5. 4	„	0,432	—	0,404	0,028
7. 4	„	0,448	—	0,458	0,010
8. 4	Laborat.	1,138	—	1,147	0,009

Im Anschluss an die mitgetheilten Resultate habe ich über den Eintritt der Endreaction noch Einiges zu bemerken:

Nach Gebrauchsanweisung soll so lange geschüttelt werden, bis die Versuchslösung vollständig wasserhell, nach Angabe Wolpert's in „Eine einfache Luftprüfungsmethode auf CO_2", bis sie vollständig farblos geworden ist.

Da eine Flüssigkeit mehr oder weniger roth resp. entfärbt und noch nicht entfärbt erscheinen kann, je nach Farbe und Helligkeit des Lichtes, in welchem man sie betrachtet, so bin ich, um in allen Fällen einigermassen gleiche Verhältnisse zu haben, so verfahren, dass ich die Reagensflüssigkeit in von unmittelbar hinter dem Cylinder gehaltenem weissen Papier reflectirtem, möglichst hellem Lichte betrachtete. Es zeigte sich nun, dass die Reagenslösung bei den im Praktikantenzimmer und auf dem Hofe angestellten Luftuntersuchungen, gegen weisses Papier gehalten, auch dann noch einen schwachen röthlichen Schein hatte, wenn bereits viel mehr Luft zugeführt war, als unter Berücksichtigung des nach Uffelmann-Pettenkofer'scher Methode bestimmten CO_2-Gehaltes anzunehmen war. Es trat dieselbe z. B. am ersteren Orte bei Benutzung einer Lösung von halber Stärke nach Zufuhr von 50 ccm Luft = einem CO_2-Gehalte von 0,313 noch nicht ein, während der CO_2-Gehalt 0,432 ‰ betrug. Zugleich glaube ich gefunden zu haben, dass die Entfärbung der Reagenslösung, nachdem sie einen bestimmten Grad erreicht hatte, nicht weiter fortschritt. Die mitgetheilten Resultate sind nun so erhalten, dass die Endreaction als eingetreten angenommen wurde, sobald die Reagenslösung noch einen ganz schwachen Rosaschimmer zeigte, der durch weitere Luftzufuhr nicht mehr abnahm. In den beiden Fällen, in welchen der CO_2-Gehalt über 1 ‰ betrug, ebenso bei der Untersuchung der Luft in einem Restaurationslocale, wurde eine totale Entfärbung der Reagenslösung erhalten.

Der mit Benutzung des bis zur vollständigen Entfärbung verbrauchten Luftquantums berechnete CO_2-Werth stimmte zugleich genauer mit dem nach Uffelmann-Pettenkofer'scher Methode gewonnenen überein als derjenige, welcher erhalten wurde, wenn ein leichter Rosaschimmer, wie er bei den Luftuntersuchungen in CO_2-ärmerer Luft zurückblieb, als Endreaction angesehen

wurde. Es zeigte sich also derselbe Mangel, welchen Bitter von dem Lunge-Zeckendorf'schen Verfahren berichtet, unvollständige Entfärbung der Reagenslösung bei einem CO_2-Gehalte unter 1 ‰. Für die Bestimmung solcher geringen CO_2-Mengen möchte ich vorschlagen, als Endreaction denjenigen schwachen röthlichen Schimmer anzusehen, welcher der Reagenslösung beim Schütteln mit CO_2armer Luft (etwa Aussenluft) auch nach Zufuhr überreichlicher Luftmengen verbleibt. Es ist damit natürlich die Endreaction nicht ganz genau bestimmt, da unter dem Einflusse wechselnder Beleuchtung auch die Intensität einer Rothfärbung wechselt, ausserdem es schwierig sein wird, einen bestimmten Grad des Röthlichseins sich so fest einzuprägen, dass es gelingt, alle Versuche genau bei demselben Grade abzubrechen.

Man wird daher leicht einige ccm Luft der Reagenslösung zu viel oder zu wenig zuführen können, woraus freilich bei niedrigem CO_2-Gehalt kein grösserer Fehler resultirt. Für höheren CO_2-Gehalt würde ich dagegen vorschlagen, eben eingetretene Farblosigkeit der Reagenslösung als Endreaction zu wählen.

Wie ich nachzuweisen mich bemüht habe, hat auch das Wolpert'sche Verfahren Fehlerquellen. Aber sei es nun, dass dieselben sich gegenseitig compensiren oder überhaupt nicht in ausgiebigerer Weise die Genauigkeit beeinflussen, meine Resultate entsprechen mit einer einzigen Ausnahme der im Anfang aufgestellten Forderung. In diesem einen Falle war aber durch andauerndes Kochen das Lösungsmittel alkalisch geworden. Neue Lösung gab wieder richtige Resultate, während der alten, mit welcher gleichzeitig ein Versuch angestellt wurde, mehr Luft bis zum Eintritt der Endreaction zugeführt werden musste. Das Verfahren ist nicht sehr zeitraubend; auch wenn man gegen Ende eines Versuches nur Luft in Mengen von ½ bis 1 ccm zuführt, ist eine Luftprüfung in 15 oder 20 Minuten gut ausführbar. An Handlichkeit und

Einfachheit der Ausführung lässt die Methode kaum etwas zu wünschen übrig, nur wird man bei Herstellung und Aufbewahrung der Reagenslösung auf das sorgfältigste zu verfahren haben und auf eine noch bessere Ausführung der gelieferten Apparate dringen müssen.

Ich habe noch nachzutragen, in welcher Weise ich mit Benutzung des Wolpert'schen Verfahrens den Beweis erbringen konnte, dass mit Hülfe des Rosenthal'schen Apparates eine totale CO_2-Absorption nicht erzielt wird. Ich beschickte zu diesem Zwecke das Reagensglas desselben mit 20 ccm Reagens, stöpselte es zu und schloss den dasselbe mit dem Ausflusscylinder verbindenden Gummischlauch durch Quetschhahn an seinem äussersten Ende ab. Es wurde nun die Reagenslösung kräftig geschüttelt, um aus der im Reagensglase und Gummischlauch zurückbleibenden Luft die CO_2 zu absorbiren, darauf der Versuch in Gang gesetzt. Nachdem genügend Luft in den Cylinder übergesogen war, wurde der weitere Luftdurchtritt sistirt, ein Gummischlauch über das obere Ende des Ausflusscylinders gezogen und nun die Füllflasche erhoben; nach Drehung des Dreiweghahnes begann die Luft aus dem Cylinder durch den Schlauch auszutreten. Sobald eine dem Schlauchinhalte mehrfach entsprechende Menge entwichen war, wurde das Ende desselben mit dem Finger zugedrückt und die Communication des Ausflusscylinders mit dem Schlauch durch Drehung des Hahnes aufgehoben, dann der Schlauch über die Kolbenstange des mit Reagens beschickten Wolpert'schen Apparates geschoben. Wurde nun durch Hahndrehung der Luftaustritt frei gegeben, so entwich keine Luft, konnte aber durch Herausziehen des Kolbens in den Wolpert'schen Apparat herübergesogen werden. Durch Schütteln mit dieser Luft wurden die 2 ccm Reagens deutlich etwas entfärbt. Diese Entfärbung wurde noch deutlicher, wenn der Wolpert'sche Apparat, nachdem

durch Herunterschieben des Kolbens die geschüttelte Luft aus ihm entfernt war, in derselben Weise mit Luft aus dem Ausflusscylinder noch einmal gefüllt wurde.

Es bleibt mir nur noch übrig, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Uffelmann für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für gütige Untersützung bei derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.